

密级:_____



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

Ni 基高温合金中硼/碳化物精细结构的原子尺度解析

作者姓名: _____ 胡肖兵 _____

指导教师: _____ 马秀良 研究员 中国科学院金属研究所 _____

学位类别: _____ 工学博士 _____

学科专业: _____ 材料物理与化学 _____

培养单位: _____ 中国科学院金属研究所 _____

2015 年 03 月

Atomic Scale Analysis of the Fine structure for
Boride/Carbide Precipitated in Nickel-based Superalloys

By

Xiao Bing Hu

A Dissertation/Thesis Submitted to
The University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Materials Physics and Chemistry

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences

March, 2015

声 明

本人声明所呈交的学位论文是在导师指导下进行研究工作所取得的成果，相关知识产权属中国科学院金属研究所所有，本人保证将不以其他单位的名义发表或使用本论文的研究内容。除已注明部分外，论文中不包含其他人已经发表过的研究成果，也不包含本人为获得其他学位而使用过的内容。对本人的研究工作提供过重要帮助的个人和集体均已在论文中明确说明并致谢。

作者签名：胡明

日期：2015年 4 月

摘 要

高温合金具有良好的高温强度、断裂韧性和组织稳定性, 优异的抗氧化腐蚀、抗高温蠕变和抗高温疲劳性能, 被广泛应用于航空发动机和工业燃气轮机的核心部件, 是现代国防建设和国民经济发展不可或缺的关键材料。提高高温合金的高温性能是高温合金发展的一个永恒主题。近年来, 人们在高温合金研发及各种变形条件下的变形机制等方面开展了大量的相关工作。通过添加微量元素来提高高温合金服役性能是一个广被认知的重要途径。微量的硼/碳元素被加入到几乎所有的商用高温合金中, 因此硼/碳化物几乎在所有的含硼/碳高温合金中普遍存在。但人们对于高温合金中硼/碳化物的认识仍停留形貌特征等比较宏观的尺度上。然而基于这些析出相精细结构的深入认识有助于人们进行材料设计、模拟以及合理的阐述结构性能关系。

本文利用(扫描)透射电子显微术, 主要包括电子衍射(ED)、原子尺度高分辨成像(HR-TEM)、原子尺度 Z 衬度成像(HAADF-STEM)、X 射线能谱 (EDX) 及电子能量损失谱(EELS)等, 对高温合金中硼/碳化物在纳米至原子尺度的结构特征进行了系统的研究, 取得的研究成果主要包括以下三方面:

1. 对于抗热腐蚀高温合金而言, 长期时效后在基体内析出大量的 M_2B 型硼化物, 这种硼化物晶粒内存在高密度层错。系统的微结构研究表明, M_2B 晶粒主要由 C_{16} (空间群为 $I4/mcm$, 晶格常数为 $a=5.2\text{\AA}$, $c=4.3\text{\AA}$) 和 C_b (空间群为 $Fddd$, 晶格常数为 $a=14.7\text{\AA}$, $b=7.4\text{\AA}$, $c=4.3\text{\AA}$) 两种结构变体组成; C_{16} 和 C_b 变体中的层错面分别为 $(110)_{C_{16}}$ 和 $(100)_{C_b}$, 层错矢量分别为 $[\bar{1}\bar{1}1]_{C_{16}}/4$ 和 $[011]_{C_b}/4$; 在 C_{16} 、 C_b 结构变体中都存在 60° 旋转孪晶, 旋转轴分别为 $[110]_{C_{16}}$ 和 $[100]_{C_b}$; C_{16} 与 C_b 变体之间存在两种共生模式, 即正常模式共生和孪晶相关模式的共生, 取向关系分别为 $(110)_{C_{16}}// (100)_{C_b}$ 、 $[001]_{C_{16}}// [001]_{C_b}$ 和 $(110)_{C_{16}}// (100)_{C_b}$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]_{C_{16}}// [001]_{C_b}$; 有序的堆垛层错会产生新的结构变体 C_a (空间群为 $P6_222$, 晶格常数为 $a=4.23\text{\AA}$, $c=10.95\text{\AA}$)。所有的这些变体可以基于 C_b 正交点阵描述为 $\mathbf{a}=\mathbf{n}*\mathbf{a}_{C_b}/4$ (对于 C_{16} 结构 $n=2$; 对于 C_a 结构, $n=3$; 对于 C_b 结构, $n=4$; n 为某些正整数), $\mathbf{b}=\mathbf{b}_{C_b}$, $\mathbf{c}=\mathbf{c}_{C_b}$ 。

此外，在实验基础上建立了晶体结构的反四棱柱堆垛模型。基于提出的反四棱柱模型， M_2B 内结构缺陷都可得到合理解释。各种缺陷结构的共同点是反四棱柱的守恒性，而这种反四棱柱是由顶点的 8 个金属原子和中心 B 的原子组成。

2. 对于过渡液相连接的高温合金样品，在连接材料和基体材料的热扩散区形成大量的硼化物，主要包括 M_3B_2 (D5a 结构，空间群为 $P4/mbm$ ，晶格常数为 $a=5.7\text{\AA}$, $c=3.0\text{\AA}$) 和 M_5B_3 (D8₁ 结构，空间群为 $I4/mcm$ ，晶格常数为 $a=5.7\text{\AA}$, $c=10.4\text{\AA}$) 型硼化物。两种硼化物的金属组成元素可分为两类，即原子半径大的重元素 W, Mo (用 L 标示)，原子半径相对较小的轻元素 Cr, Co (用 S 标示)，且相对于 M_3B_2 相， M_5B_3 相更富含重元素。系统的微结构解析表明， M_3B_2 、 M_5B_3 型硼化物中两类金属原子都是有序分布的，有序形式分别为 L_2SB_2 、 L_4SB_3 ；引入三棱柱和反四棱柱多面体堆垛后可以发现， M_3B_2 相在 $[001]$ 方向完全由三棱柱层堆垛而成，可简化表示为 TTT 或者 $T'T'T'$ ； M_2B 相在 $[001]$ 方向完全由反四棱柱层堆垛而成，可简化表示为 $AA'AA'A$ ； M_5B_3 相在 $[001]$ 方向则由三棱柱和反四棱柱交叉堆垛组成，可简化表示为 $AT'A'TAT'$ ；其中 T、T' 代表三棱柱层，A、A' 代表反四棱柱层，相对于 T、A，T'、A' 分别绕 $[001]$ 方向旋转了 36.7° 。有序的 M_3B_2 (L_2SB_2)、 M_5B_3 (L_4SB_3) 型硼化物在 (001) 面上的缺陷本质上对应着不同形式的多面体共生；仅考虑金属原子骨架， M_3B_2 、 M_5B_3 的结构特征可描述为：在 (001) 堆垛面上， M_3B_2 每两层 Cr、Co 等轻原子之间有一层 W、Mo 等重原子，而 M_5B_3 每两层轻原子之间有两层重原子，故而，相对于 M_3B_2 相， M_5B_3 更富含重元素。

3. 针对抗热腐蚀高温合金长期时效过程中大量析出的 $M_{23}C_6$ 型碳化物进行了系统的结构表征。 $M_{23}C_6$ 与基体之间具有明确的位向关系，除了常见的立方-立方关系外，确定了一个孪晶相关的取向关系，即 $[111]_C//[111]_M$ ， $[\bar{1}\bar{1}0]_C//[0\bar{1}1]_M$ 和 $[\bar{1}\bar{1}2]_C//[2\bar{1}1]_M$ ，下标 C、M 分别代表 $M_{23}C_6$ 碳化物和基体。总体上讲，尽管以上两种位向关系都很常见，但立方-立方位向关系出现的概率更大，可能该位向关系的界面能比较低。

关键词：高温合金； $M_2B/M_3B_2/M_5B_3$ 型硼化物；多面体堆垛；缺陷结构； $M_{23}C_6$ 碳化物

ABSTRACT

Xiao Bing Hu (Materials Physics and Chemistry)

Supervised by Prof. Xiu Liang Ma

Superalloys are widely used in the aviation engines and industrial gas turbines due to the outstanding properties such as high creep strength, good oxidation resistance and high fatigue property at high temperature. To some extent, superalloys are indispensable materials in the national defense and the development of national economy. And improvement of temperature resistance of superalloys is the eternal theme in material designs. In the past few years, much work has been done in developing new alloy systems and elucidating the deforming mechanism in various deformation conditions. Unfortunately, the knowledge on the interstitial phases included borides and carbides still remain rather macroscopically. In fact, trace elements B and C were added into almost all the commercial superalloys. And the boride/carbide emerged in almost all the matrix of superalloys which contain B/C element. Thus a comprehensive understanding of the structural details of boride/carbide is very important for material design and the relevant simulation based on computer. In this work, with the help of various transmission electron microscopy (TEM) techniques, we systematically investigate the microstructural characteristics of the boride/carbide. The main conclusions are listed as follows.

1. A great number of M_2B -type boride precipitated in the nickel-based superalloys bearing boron subjected to long-term aging treatment; M_2B grains are always heavily faulted and possess mainly two structural variants, namely C16 and C_b ; the atomic planes and displacement vectors of stacking faults are determined to be $(110)_{C16}$, $[1\bar{1}1]_{C16}/4$ in C16 structure and $(100)_{C_b}$, $[011]_{C_b}/4$ in C_b structure; 60° rotation twins are identified in both C16 and C_b structures with rotation axes along $[110]_{C16}$ and $[100]_{C_b}$ direction, respectively; two intergrowth modes are distinguished in the C16 and C_b structure; crystal structure of the M_2B -type borides can be outlined in terms of

polytypism, whose representative characteristic is the conservation of the basic square anti-prism building block which consists of one boron atom in center and eight metal atoms in vertex.

2. In the transient liquid phase (TLP) bonded sample, two types of boride including M_3B_2 and M_5B_3 phase are identified; metal atoms in the lattice of M_3B_2 and M_5B_3 phase are orderly occupied; by dividing the metal elements constituted the boride into two groups, such as heavy elements with large atomic radius and light metal elements with small atomic radius, the orderly occupied M_3B_2 and M_5B_3 phase can be treated as ternary boride with the chemical formula of L_2SB_2 and L_4SB_3 respectively, where L represents large metal atoms and S represents small metal atoms; by introducing the concept of polyhedron stacking, the plane defects along (001) plane for L_2SB_2 and L_4SB_3 phase are interpreted as polyhedral intergrowth.

3. In the long-term aging heat resistant superalloy, besides the M_2B -type boride, precipitation of the $M_{23}C_6$ -type carbide is also popular. As for the orientation relationship (OR) between $M_{23}C_6$ and matrix, apart from the well-known cube-on-cube OR, we determined a new OR named as the twin-related OR with the parallel relationship of $[111]_C/[111]_M$, $[1\bar{1}0]_C/[0\bar{1}1]_M$ and $[\bar{1}\bar{1}2]_C/[\bar{2}11]_M$. Generally speaking, although the above two types of OR are commonly seen in our samples, the frequency of occurrence of the twin-related OR is larger than that of the cube-on-cube OR, which is possibly related with the interfacial energy between $M_{23}C_6$ and matrix.

Keywords: Superalloys; $M_2B/M_3B_2/M_5B_3$ -type boride; Polyhedral stacking; Defect structure; $M_{23}C_6$ -type carbide

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
目录.....	V
第一章 绪论.....	1
1.1 高温合金.....	1
1.1.1 高温合金简介.....	1
1.1.2 高温合金组成元素.....	2
1.2 高温合金的相组成.....	2
1.2.1 几何密堆相(GCP).....	2
1.2.2 间隙相.....	3
1.2.3 拓扑密堆相(TCP).....	3
1.2.4 其他相.....	4
1.3 高温合金中的强化机制.....	4
1.3.1 固溶强化.....	5
1.3.2 沉淀相强化.....	6
1.3.3 晶界强化.....	7
1.4 高温合金的研究现状.....	7
1.4.1 单晶高温合金的研发.....	8
1.4.2 变形高温合金的研发.....	9
1.4.3 新型 Co 基高温合金的研发.....	10
1.4.4 高温合金变形机制的研究.....	11
1.4.5 γ/γ' 界面的高尺度认识.....	16
1.4.6 防护涂层的发展.....	17
1.4.7 C/B 微合金化的认识.....	19
1.5 本论文研究内容、目的及意义.....	20

第二章 实验方法.....	23
2.1 样品制备.....	23
2.2 透射/扫描透射电子显微镜 (TEM/STEM) 观察	23
2.3 高分辨电子显微术(HRTEM).....	24
2.3.1 菲涅尔衍射与夫琅禾费衍射.....	25
2.3.2 相位物近似.....	26
2.3.3 衬度传递函数.....	27
2.3.3.1 相位项组成.....	27
2.3.3.2 振幅项组成.....	28
2.4 扫描透射电子显微术(STEM)	30
2.4.1 高角环形暗场像(HAADF)成像原理	30
2.4.2 X 射线能量分散谱(EDX).....	31
2.5 电子能量损失谱(EELS)	32
2.5.1 EELS 谱识别	32
2.5.2 能量过滤透射电子显微术(EFTEM).....	33
第三章 M_2B 相中的纳米尺度共生	35
3.1 引言.....	35
3.2 实验方法.....	36
3.3 实验结果与讨论.....	37
3.3.1 微米尺度的结构观察.....	37
3.3.1.1 M_2B 相的晶体结构	37
3.3.1.2 M_2B 相的化学成分	40
3.3.1.3 C16- M_2B 中 60° 旋转孪晶	42
3.3.2 C16 与 C_b 结构的晶体学考虑	43
3.3.2.1 C16 与 C_b 中 60° 旋转孪晶.....	46
3.3.2.2 C16 与 C_b 结构的共生	48
3.3.2.3 C16 与 C_b 中的堆垛层错	48
3.3.2.4 基于 C16 与 C_b 结构衍生出的多型体	50

3.3.3 原子尺度的结构观察.....	52
3.3.3.1 C16-M ₂ B 中的堆垛层错	53
3.3.3.2 C _b -M ₂ B 中的 60°旋转孪晶及堆垛层错	54
3.3.3.3 C16-与 C _b -M ₂ B 结构之间的共生.....	57
3.3.3.4 M ₂ B 相中多型体结构	58
3.4 小结.....	59
第四章 M ₃ B ₂ /M ₅ B ₃ 相中的 Wyckoff 位置有序和多面体共生.....	61
4.1 引言.....	61
4.2 实验方法.....	65
4.3 实验结果与讨论.....	67
4.3.1 M ₃ B ₂ /M ₅ B ₃ 相的晶体结构	67
4.3.2 M ₃ B ₂ /M ₅ B ₃ 相的化学成分	70
4.3.3 晶体学考虑.....	71
4.3.4 M ₃ B ₂ /M ₅ B ₃ 相中的 Wyckoff 位置有序.....	73
4.3.5 M ₃ B ₂ /M ₅ B ₃ 相中的多面体共生	77
4.4 小结.....	81
第五章 M ₂₃ C ₆ 型碳化物的电子显微学再认识.....	83
5.1 引言.....	83
5.2 实验方法.....	83
5.3 实验结果与讨论.....	84
5.3.1 M ₂₃ C ₆ 与基体间的取向关系.....	84
5.3.2 M ₂₃ C ₆ 晶粒内的衬度不均匀性.....	93
5.4 小结.....	96
第六章 全文总结.....	99
参考文献.....	103
攻读博士期间发表的论文.....	119
致谢.....	121
作者简介.....	123

第一章 绪论

1.1 高温合金^[1,2]

1.1.1 高温合金简介

高温合金是指能够在 600 °C 以上高温, 承受较大复杂应力, 并具有表面稳定性的高合金化铁基、镍基和钴基奥氏体金属材料。高温、表面稳定性和高合金化铁基、镍基和钴基奥氏体是不可缺少的四大要素^[1]。高温合金具有良好的高温强度、抗氧化腐蚀性能和抗蠕变性能、断裂性能和组织稳定性。基于其优异的综合性能, 高温合金是制造现代航空发动机、舰艇燃气轮机、地面燃气轮机及火箭发动机等的重要金属材料, 同时也是能源、石油化工、核电等工业领域的关键材料。毫不夸张的讲, 高温合金是现代国防建设和国民经济发展不可替代的关键材料。先进高温合金材料和工艺的研制属于高技术领域, 高温合金的发展水平是一个国家工业水平高低的标志之一, 也是一个国家国防力量强弱的标志之一。

高温合金有多种分类方式^[2], 按其用途可以分为, 导向叶片、涡轮叶片、涡轮盘、燃烧室和其他高温部件使用的合金。其中作为导向叶片的高温合金需满足较高的初熔温度, 优异的抗冷热疲劳性能和抗氧化腐蚀性能。而作为涡轮叶片的高温合金需要良好的综合性能。作为燃烧室和涡轮盘的高温合金需要具有良好的塑性, 可进行各种变形加工处理。按主体元素分主要包括 Fe 基、Ni 基和 Co 基高温合金, 其中 Fe 基高温合金服役温度较低, Co 基高温合金由于大量使用战略资源 Co, 成本高。而 Ni 基高温合金具有更高的高温强度和组织稳定性, 在热端部件上应用最广, 是被广泛研究的体系。按成型工艺分可以分为铸造高温合金、变形高温合金和粉末冶金高温合金。铸造高温合金是通过真空重熔直接浇铸成涡轮叶片、导向叶片等零件, 其又可细分为普通精密铸造(多晶)高温合金、定向凝固高温合金(消除纵向晶界)和单晶高温合金(无晶界)。变形高温合金是指合金在浇铸后经过锻造、轧制、热处理等各种工艺后制成所需特定形状的涡轮盘和涡轮叶片等零部件。粉末高温合金是将高合金化难变形高温合金先雾化制粉, 然后再进行热等静压或者挤压等方式制成棒材, 进而加工成涡轮盘等零部件。

1.1.2 高温合金组成元素^[2]

高温合金主要由 γ 和 γ' 相组成, 主要组成元素为 Ni, Cr, Co, Fe, Al, Ti, W, Ta, Mo, Re, Nb, Zr, Hf, Ru, V, C, B, P 等。其中 Ni, Cr, Co, Fe, Mo, Re, V 和 Ru 主要分布在 γ 相中, 称为 γ 形成元素。而 Al, Ti, Nb, Ta, Hf 主要分布在 γ' 相中, 又称 γ' 形成元素。至于金属元素在 γ 和 γ' 相中的平衡分配比, 是随着高温合金成分差异而在小范围内上下波动的。微量的 Zr, Hf, C, B, P 和稀土元素(Y, Ce, La 等)倾向于分布在晶界位置, 可在高温下强化晶界, 阻止晶界滑移, 故称之为晶界强化元素。此外, 由于初始元素不纯及冶炼过程中的污染, 会引入一大类杂质元素, 主要包括 S, Si, Mn 和五害元素(Pb, Sb, Bi, As, Sn)等。这些杂质元素偏聚到晶界, 降低晶界的结合力, 必须加以严格控制。

1.2 高温合金的相组成^[1-3]

高温合金在冶炼及服役过程中会析出各种各样的第二相, 主要包括几何密堆相、间隙相、拓扑密堆相和其他一些不常见的物相^[3]。其晶体学信息的简单介绍如下, 至于其晶格常数, 由于固溶元素的不同, 会有波动。

1.2.1 几何密堆相(GCP)

几何密堆相(Geometrical Closed-packed Phase)是一大类密堆有序结构, 是由于密排面按照不同的方式堆垛而成的^[1]。主要包含的物相以及各自的空间群、晶格常数及 Strukturbericht 表示如表 1-1 所示。

表 1-1 几何密堆相的结构信息

Table 1-1 Structural information of geometrical closed-packed phase

物相	γ -Ni	γ' -Ni ₃ Al	η -Ni ₃ Ti	γ'' -Ni ₃ Nb	δ -Ni ₃ Nb	β -NiAl	α -Ni ₂ AlTi
空间群 (Strukturbericht)	Fm3m (A1)	Pm3m (L1 ₂)	P6 ₃ /mmc (D0 ₂₄)	I4/mmm (D0 ₂₂)	Pmmn (D0 _a)	Pm3m (B2)	Fm3m (L2 ₁)
晶格常数	a=3.45 Å	a=3.57 Å	a=5.10 Å c=8.30 Å	a=3.62 Å c=7.41 Å	a=5.11 Å b=4.25 Å c=4.54 Å	a=2.88 Å	a=5.87 Å

1.2.2 间隙相

高温元素中的微量元素 C、B 会与过渡族金属结合，形成 M_aX_b 型物相，其中 M 代表过渡族元素，X 代表 C 或 B 原子。由于 B 和 C 原子的半径相对于过渡族元素来说比较小，故称此类化合物为间隙相^[2]。碳化物、硼化物的晶体学信息分别如表 1-2、1-3 所示。

表 1-2 碳化物的结构信息

Table 1-2 Structural information of carbide

物相	MC	$M_{23}C_6$	M_6C	$M_{12}C$	M_7C_3	M_3C_2	M_2C
空间群 (Strukturbericht)	Fm3m (B1)	Pm3m (D8 ₄)	Fd3m	Fd3m	Pnma	Pnma (D5 ₁₀)	Pbcn
晶格常数	a=4.10 ~4.72 Å	a=10.5 ~10.8 Å	a=10.95 ~12.5 Å	a=10.8 ~10.94 Å	a=4.54 Å b=6.89 Å c=11.91 Å	a=5.53 Å b=2.83 Å c=11.4 Å	a=4.7 Å b=6.0 Å c=5.2 Å

表 1-3 硼化物的结构信息

Table 1-3 Structural information of boride

物相	M_3B_2	M_5B_3	$M_{23}B_6$	M_2B	M_2B	M_7B_3
空间群 (Strukturbericht)	P4/mbm (D5 _a)	I4/mcm (D8 ₁)	Fm3m	I4/mcm (C16)	Pmmn (C ₆)	P6 ₃ mc (D10 ₂)
晶格常数	a=5.7~6.2 Å c=3.1~3.3 Å	a=5.76 Å c=10.7 Å	a=10.76 Å	a=5.2 Å c=4.3 Å	a=14.7 Å b=7.4 Å c=4.3 Å	a=7.47 Å c=4.71 Å

1.2.3 拓扑密堆相(TCP)

拓扑密堆相(Topologically Close-packed Phases)是一类仅有四面体间隙的复杂密堆结构，组成多面体有二十面体、二十四面体、二十六面体、二十八面体，配位数分别为 12、14、15、16。其中半径小的金属原子构成密排层，密排层中

镶嵌半径大的金属原子^[4, 5]。由于电子因素对 TCP 相形成具有重要作用，故而 TCP 相又称电子化合物。高温合金中常见 TCP 的结构如表 1-4 所示。

表 1-4 拓扑密堆相的结构信息

Table 1-4 Structural information of topologically closed packed phase

物相	Laves	Laves	Laves	σ	μ	P	R	δ
空间群 (Strukturbericht)	P6 ₃ /mmc (C14)	Fd $\bar{3}$ m (C15)	P6 ₃ /mmc (C36)	P4 ₂ /mmn	R $\bar{3}$ m	Pnma	R $\bar{3}$	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
晶格常数	a=5.2 Å c=8.6 Å	a=7 Å	a=4.8 Å c=15.8 Å	a=9.1 Å c=4.7 Å	a=4.7 Å c=26 Å	a=17 Å b=4.7 Å c=9.1 Å	a=11 Å c=19 Å	a=9.1 Å b=9.1 Å c=8.9 Å

1.2.4 其他相

此外，还有一些由于杂质等其他原因引入的析出相^[1]，这些相含量一般很少，其结构信息在表 1-5 给出。

表 1-5 一些不常见相的结构信息

Table 1-5 Structural information of some uncommon phase

物相	Z-CrNbN	TiN	G-Ni ₁₆ Ti ₆ Si ₇	Y-Ti ₂ SC	α -Cr	Ni ₃ Hf
空间群	P4/nmn	Fm $\bar{3}$ m	Fm $\bar{3}$ m	P6 ₃ /mmc	Im $\bar{3}$ m	F4 $\bar{3}$ m
晶格常数	a=3.04 Å c=7.39 Å	a=4.4 Å	a=11.22 Å	a=3.21 Å c=11.2 Å	a=2.88 Å	a=6.68 Å

1.3 高温合金中的强化机制^[1, 2, 6]

高温合金中主要的强化机制有固溶强化、沉淀相强化和晶界强化^[2]，合理的运用这些强化机制是合金设计的基础，也是研发新一代高温合金的依据，其简单介绍如下。

1.3.1 固溶强化

固溶强化是由于基体中固溶的溶质原子与基体原子半径差异，形成应变场，最终导致位错的运动需要克服以下四种障碍^[1]。

a> 克服晶格畸变引起的长程内力场所需的流变应力，其应力大小为

$$\tau = 2G\epsilon c \quad (1-1),$$

其中 G 为剪切模量， c 为固溶原子浓度， ϵ 为晶格错配度，可表示为

$$\epsilon = \frac{1}{c} \frac{\Delta a}{a_0} \quad (1-2),$$

式中的 a_0 为基体的晶格常数。由式(1-1)可知，固溶体屈服强度与晶格错配度和浓度成正比。

b> 克服弹性模量差引起的短程应力场所需的流变应力，这种应力可以表示为

$$\tau = \frac{F^{1.5}}{b^3} \left(\frac{c}{G} \right)^{0.5}, \quad (1-3),$$

其中 b 为位错柏氏矢量， F 为位错摆脱溶质原子的钉扎而离开所需的临界力。从上式可知，位错克服短程应变场所需的应力与溶质浓度的平方根成正比，与剪切模量的平方根成反比。

c> 克服溶质原子非均匀分布所需的流变应力，其大小可标示为

$$\tau = Ac \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)^2 \quad (1-4),$$

其中 A 为常数， γ 为堆垛层错能。通常来说，加入合金元素可以降低基体的层错能，由上式可知，溶质单位浓度降低的堆垛层错能愈大，屈服强度的增加愈大。

d> 克服短程有序区所需的流变应力，具体可表示为

$$\tau = 13 \frac{c(1-c)v a_s}{a^3} \quad (1-5),$$

其中 $v = V_{AB} - \frac{1}{2}(V_{AA} + V_{BB})$ 为不同原子对之间的交互作用能， a_s 为短程有序度。由上式可知，短程有序度越大，位错切割短程有序区所需切应力越大。

高温合金服役温度较高，在一定应力下往往会发生蠕变。对于 FCC 金属，其高温稳态蠕变速率可标示为

$$\dot{\varepsilon} = AD\gamma^m \left(\frac{\sigma}{E}\right)^n \quad (1-6),$$

其中 σ 为外加应力， E 为弹性模量， D 是扩散系数， m 和 n 为大于 1 的常数。由上式可知，如果加入合金元素能降低层错能和扩散系数，提高弹性模量就可提高合金的抗蠕变能力。

1.3.2 沉淀相强化

沉淀相强化是由于位错运动过程中遇到第二相障碍，继续运动需克服一定的应力，这种阻碍主要包括三部分^[1, 6]。

a> 共格应变强化，Ni 基高温合金主要由 γ 和 γ' 组成，析出相 γ' 与基体 γ 是共格的。由于 γ 、 γ' 两相的晶格常数差异会形成一种长程应变场。由于共格应变强化引起屈服强度的增加可表达为

$$\Delta\tau = AG\varepsilon^{1.5} \left(\frac{r_0 f}{b}\right)^{0.5} \quad (1-7)$$

其中， A 为常数，对于刃位错 $A=3$ ，对于螺位错 $A=1$ ， r_0 为析出相的平均半径， f 为析出相的体积分数。从(1-7)可知，由沉淀强化引起屈服强度的增加随着点阵错配度、沉淀相尺寸和体积分数的增加而增大。

b> 位错切割有序颗粒机制，高温合金中沉淀相 γ' 与基体 γ 共格，且有公共的滑移面， γ 中位错柏氏矢量是 γ' 中的不全位错，且 γ' 相强度及硬度又不是太高。故而 γ 中位错可以切割 γ' ，并在 γ' 中形成反相畴。基体中位错切割有序颗粒引起的屈服强度增加可表示为，

$$\Delta\tau = 2 \left(\frac{\gamma_0}{b}\right)^{1.5} \left(\frac{r_0 f}{\pi L}\right)^{0.5} \quad (1-8)$$

其中 γ_0 为单位面积上的反相畴界面能， L 为颗粒的有效间距。从(1-8)可知，对单一一位错切割有序相 γ' 而言，屈服强度的增加随单位面积上反相畴界面能、 γ' 的体积分数和平均尺寸增加而增加的。

c> Orowan 绕过机制。Ni 基高温合金中除共格相 γ' 外，还有很多析出相，当这些析出相比基体硬度、强度大很多，颗粒间距较大或与基体没有共格关系时，基体 γ 中位错只能绕过这些障碍。这种由于位错绕过析出相而导致屈服强度的增量为

$$\Delta\tau = \frac{Gb}{L} \quad (1-9)$$

从上式可知，颗粒间距越小，强度增加越大。

1.3.3 晶界强化

位错运动到晶界时，由于晶界区域原子排列与晶粒内部不同，故而位错无法直接运动过去，会在晶界处塞积形成应变场，阻碍位错后续运动。由于晶界阻碍位错运动造成的屈服强度的增加可用 Hall-Petch 公式表示为^[1]，

$$\Delta\tau = k\left(\frac{1}{d}\right)^{0.5} \quad (1-10)$$

其中， k 为常数。从式(1-10)可知，晶粒尺寸越小，屈服强度增加越大。但是必须考虑的是，高温合金服役温度很高，此时晶界由于扩散等原因会发生迁移运动，导致蠕变量增大。也就是说，晶界在高温下是薄弱环节，是不利的。在等强温度以下，晶界强度高于晶内强度，可以使用晶界进行强化。高于等强温度时，晶界强度明显低于晶内，此时，晶界问题必须得到重视。

1.4 高温合金的研究现状

对于高温合金而言，提高其耐热能力，是材料研发的永恒主题。以航空发动机为例，涡轮叶片用高温合金耐热温度越高越好，当服役温度提高 40 °C 时，商用客机的燃油效率就可提高 1%，这就意味着，每架客机每年可节省约 100 万美元的燃油。减少燃油的同时也减少了 CO₂ 气体的排放，而这从环保角度来讲也是非常关键的^[7]。对于提高高温合金耐热能力，在材料研发上比较成功的策略即引入固溶元素 Re。为了突出 Re 在提高高温合金耐热温度的重要性，人们将无 Re、3% Re、6% Re (wt%) 合金分别称为一代、二代、三代高温合金。而在工艺上讲，比较成功的思路即消除合金高温时的弱化位置--晶界，如定向凝固和单晶高温合金。下面简述近年来高温合金材料学领域的几个重要进展。

1.4.1 单晶高温合金的研发

目前, 二代单晶(含 3% Re)高温合金已成功的应用到航空发动机上来, 但为了提高燃油效率, 人们一直在探索如何研发耐热能力更好的单晶高温合金。合理的利用以上提到的固溶强化、沉淀相强化是研发高温合金的重要基础。近年来, Harada 等人^[8-15]采用了大量添加固溶元素的方法得到了负失配系数的合金, 即 γ 的晶格常数大于 γ' , 成功的开发了 TMS-XX(代号 75 为三代含 5% Re, 代号 138 为四代含 5% Re、2% Ru, 代号 162 为五代含 5% Re、6% Ru)系列高温合金, 其使用温度最高可达 1150 °C(目前最高温度)。与二代高温合金相比, 这些新开发的高温合金一个显著特点是 Re/W/Ta/Mo 含量较高, 为降低 TCP 析出倾向, 降低了 Cr 含量, 提高了 Co 含量, 对 Ru 元素的依赖性也逐渐的加大。通过实验研究发现, 对于负的失配系数较大的单晶高温合金, 高温低应力蠕变后, 在 γ/γ' 界面产生大量的界面失配位错网格, 如图 1-1 所示。且对于 TMS 系列单晶高温合金而言, 负的失配系数越大, 失配位错的间距越小, 耐高温能力越强, 如图 1-2 所示。对于 TMS 系列合金而言, 虽然耐热温度高, 但其添加大量的重元素, 单晶叶片浇铸工艺比较困难, 成功率比较低。此外, 合金的密度非常大, 这对于提高燃油效率来讲是很不利的, 同时, Re/Ru 为战略金属, 大量的使用会使合金成本急剧上升, 因此其应用范围目前仍较窄。

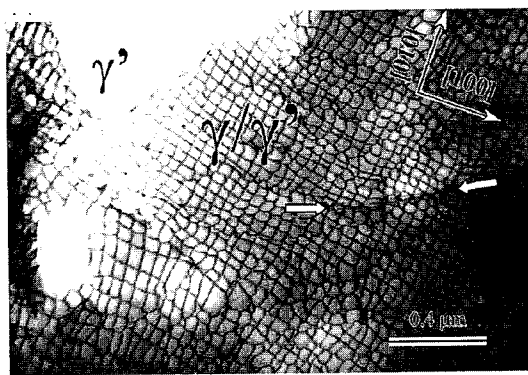


图 1-1 TMS-138 合金在 1000 °C、137 MPa 条件蠕变断裂后 γ/γ' 界面位错特征^[16]

Fig. 1-1 Dislocation characteristics in γ/γ' interface after creep rupture at 1000 °C, 137 MPa for TMS-138 superalloy

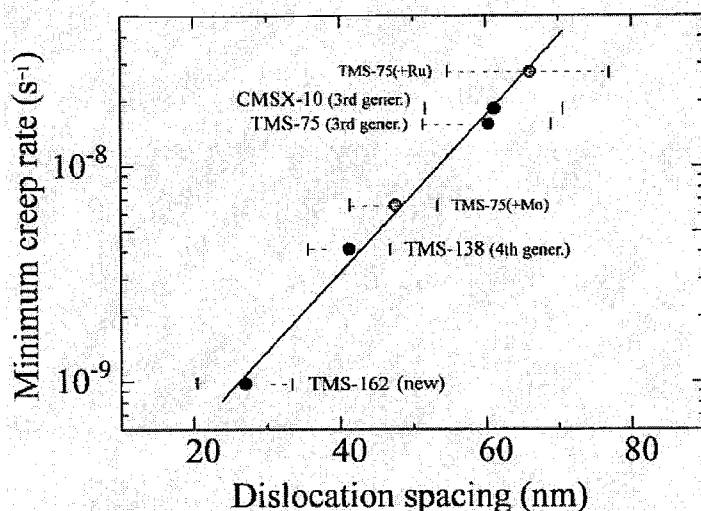


图 1-2 不同合金的最小蠕变速率与蠕变断裂后界面失配位错间距关系，蠕变条件为 1100 °C、137 MPa^[17]

Fig. 1-2 Minimum creep rates of six different single-crystal alloys as a function of their interfacial dislocation spacing after creep rupture at 1100 °C、137 MPa

1.4.2 变形高温合金的研发

变形高温合金的一个典型应用就是涡轮盘，相对于叶片而言，涡轮盘对材料的安全等级要求更高，一旦涡轮盘出现故障往往会发生灾难性的事件。涡轮盘合金主要由变形高温合金和粉末高温合金组成，主要包括牌号如图 1-3 所示，下面简述三个比较成功的研发案例。作为一个典型的变形高温合金，In718 具有非常优异的综合性能，使役温度为 650 °C，其使用范围非常广泛，在所有使用的高温合金中占一半以上^[18]。为提高其耐热能力，近年来开展了系列改性研究。孙等人^[19-27]系统的研究了微量元素对 In718 合金的影响，最终通过 P 微合金化，合理的强化了晶界，将 In718 的服役温度创造性的提高了 30 °C，这极大的拓展了其使用空间。另外，In718 主要的强化相为 γ'' 相，但该相在高温下具有不稳定性，谢等人^[28-33]对 In718 合金成分进行系统优化，压制 γ'' 相析出的同时，提升更稳定的 γ' 相析出，开发出了 In718 Plus，其使用温度较 In718 使用温度提高了近 55 °C。另外一个典型案例就是对变形高温合金 U720Li 的改性。U720 是粉末高温合金，其服役温度高达 710 °C，但其制造工艺复杂、成本较高，U720Li^[34-37]是改性的

U720, 虽然其服役温度为 680 °C, 较 U720 低, 但 U720Li 是变形高温合金, 工艺相对简单、成本低。为提高 U720Li 的服役温度, 谷等人^[38-41]通过合理优化 Co、Ti 元素含量, 开发出新一代 Ni-Co 基变形高温合金, 其强化相由 γ' -Ni₃Al 转变为 γ' -(Co,Ni)₃(Ti,Al), 使用温度高达 750 °C, 是世界上使用温度最高的涡轮盘合金。

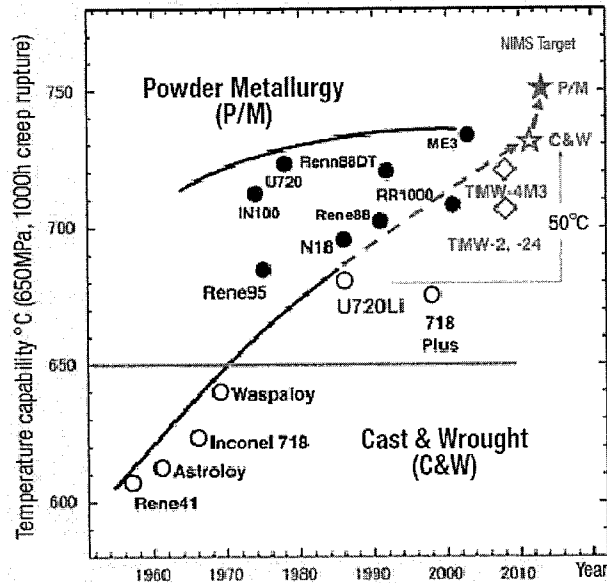


图 1-3 涡轮盘用 Ni 基高温合金发展趋势^[42]

Fig. 1-3 The development of the Ni-based superalloy for turbine discs

1.4.3 新型 Co 基高温合金的研发

特别值得一提的是新型 Co 基高温合金的成功研发。金属 Co 和 Ni 在高温下都具有 FCC 结构, 其熔点分别为 1768 K、1728 K。原则上讲, Co 基高温合金的耐热能力应该会更好, 但事实并非如此。主要原因是, Ni 基高温合金具有共格的 GCP 相强化机制, 即有序结构的 γ' 相 Ni₃(Al,Ti) 强化。常规的 Co 基高温合金主要是依靠碳化物进行强化。人们也尝试使用 GCP 相强化 FCC 的 Co 基体, 如利用 L1₂ 结构 Co₃Ti 和 Co₃Ta 强化基体, 但都没有取得成功, 主要在于这些 GCP 相与 Co 基体之间失配度高达 1% (理想的范围是 0.5 %), 在高温下具有不稳定性。可喜的是, Sato 等人^[43]利用相图计算, 合理设计成分, 成功制备出具有高温稳

定性的 γ' 相 $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ 强化的新型 Co 基高温合金, 如图 1-4 所示。得益于这一设计理念, 大量的相关研究围绕着这种新型 Co 基高温合金开展起来^[44-51]。

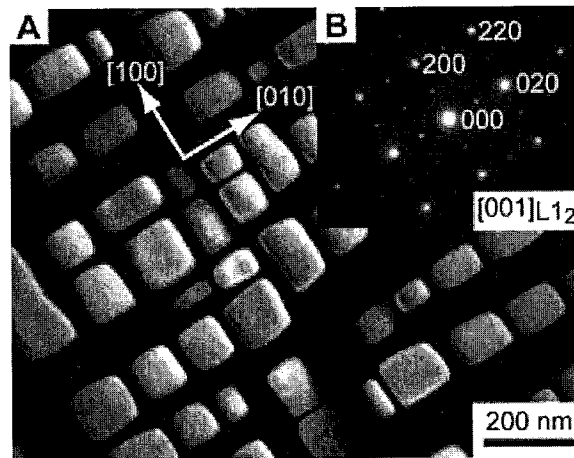


图 1-4 Co-9Al-7.5W 合金在 1173 K 保温 72 h 后电子显微图。(A) 暗场像 (B) 电子衍射^[43]

Fig. 1-4 Electron micrographs of Co-9Al-7.5W alloy annealed at 1173 K for 72 hours. (A)

Dark-field image (B) Selected area diffraction pattern

1.4.4 高温合金变形机制的研究

针对高温合金的变形机制而言, 近年来研究比较多的是高温合金的拉伸变形、中温高应力蠕变、高温低应力蠕变以及热机械疲劳等。

对于涡轮盘合金而言, 最近对拉伸变形中动态应变时效问题关注较多^[52-54]。所谓应变时效是金属和合金在塑性变形时或塑性变形后所发生的时效过程。其中塑性变形时或变形后的时效分别称为动态应变时效和静态应变时效。相对于静态应变时效, 人们对于动态应变时效的研究较少, 认识也不足。根据锯齿形状, 人们将动态应变时效分为三种类型^[55], 如图 1-5 所示。其中 A 型锯齿是指锯齿朝上的情况, B 型是指应力-应变曲线在小范围内发生震荡的情况, C 型是指锯齿朝下的情况。动态应变时效的一个典型特点就是只在某一温度范围、某一应变速率范围内发生。动态应变时效的本质是塑性变形过程中, 扩散的溶质原子与移动的位错之间的交互作用, 而溶质原子的扩散需要空位, 而空位是由变形所产生的, 因此, 动态应变时效的发生需要一个临界应变值 ε_c 。根据临界应变值与温度及应

变速率的关系, 动态应变时效又可分为正常应变时效和反常应变时效。所谓正常动态应变时效是指, 随着温度的升高、应变速率的降低, 临界应变值降低的类型, 反之为反常动态应变时效。研究发现, 影响动态应变时效特征的主要因素有间隙原子^[56]、金属元素^[57, 58]、层错^[54]和热处理制度^[53]等。

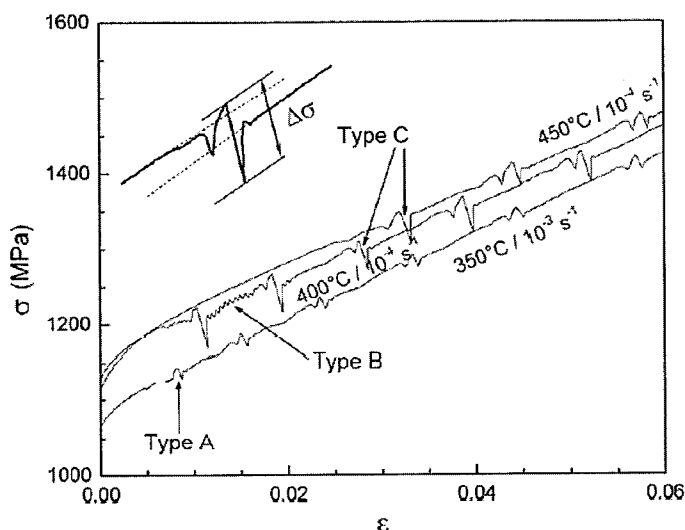


图 1-5 典型真应力-真应变曲线显示出不同的锯齿形状^[55]

Fig. 1-5 Typical true stress, σ , vs. true strain, ϵ , plots showing the types of serration observed.

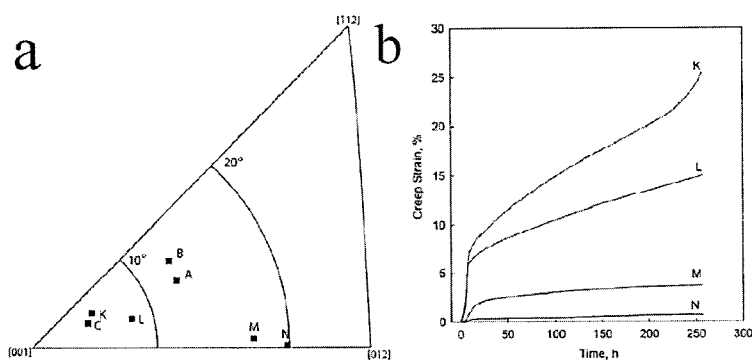


图 1-6 (a)不同取向 CMSX-4 单晶样品 (b) K-N 取向样品的在 750 °C、750 MPa 下蠕变曲线^[59]

Fig. 1-6 (a) Single-crystal CSMX-4superalloy with different orientations (b) Creep curve for alloys with different orientations at 750 °C、750 MPa

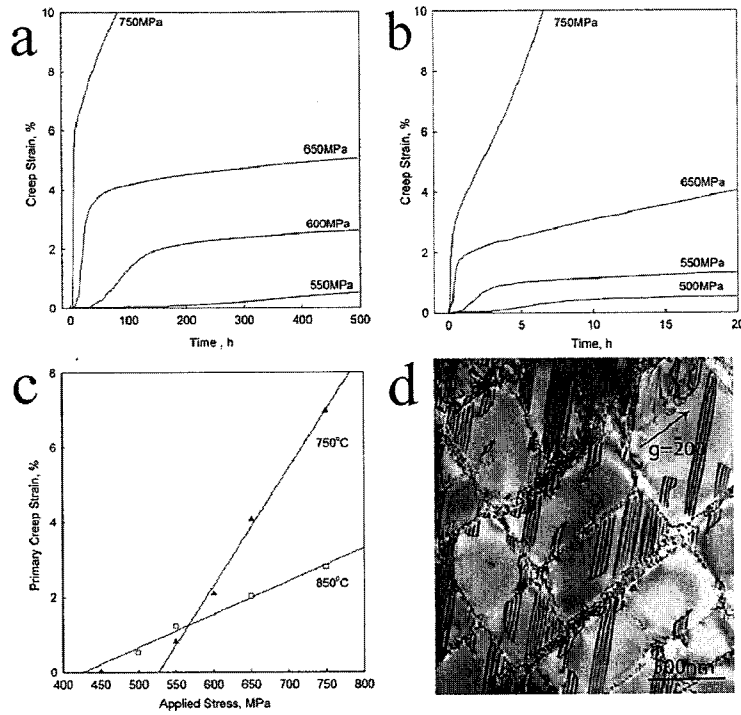


图 1-7 CMSX-4 合金在 (a) A 取向, 750 °C (b) B 取向, 850 °C 的不同应力下曲线蠕变 (c) 蠕变第一阶段应变累计与应力关系 (d) A 取向样品在 750 °C、750 MPa 条件下蠕变第一阶段结束时对应的显微结构图^[59]

Fig. 1-7 Creep curve of (a) A-orientation alloy at 750 °C and (b) B-orientation alloy at 850 °C with different stress. (c) Plots of the logarithm of strain rate vs. logarithm of stress at 750 °C and 850 °C

对于叶片根部而言, 虽然服役温度不是太高(约 600-850 °C), 但其应力状态复杂, 所受应力较大(约为 650-850 MPa)。对于中温高应力蠕变而言, 蠕变量在蠕变初期即第一阶段内有很大的累计量, 这对于叶片材料是很不利的, 因为蠕变初期较大的应变会导致零部件尺寸不匹配, 故近年来逐渐引起了人们的重视^[60]。实验研究发现^[59, 61-69], 对于单晶材料而言, 中温高应力蠕变具有很大的取向各向异性, 如图 1-6 所示, 取向偏离[001]不同, 其蠕变曲线有明显差异。即使同一取向, 蠕变第一阶段的蠕变量也与温度、应力有关, 存在着应力阈值, 如图 1-7a-c 所示。在拉伸条件下^[70], 主要对应的机制为 γ 通道内位错反复切割有序相 γ' , 且伴随着 γ' 内复杂层错的形成, 如图 1-7d 所示。在压缩条件下^[71], 形成的

微结构主要为微孪晶。对于多晶涡轮盘材料^[72-74]，变形机制主要为连续或者不连续的层错、微孪晶的形成，如图 1-8 所示。

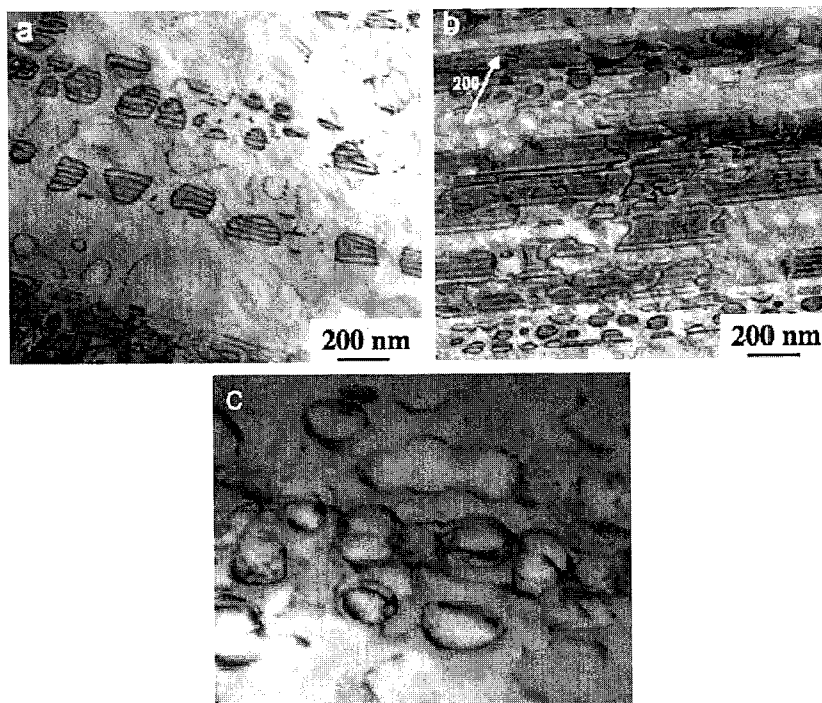


图 1-8 RD88DT 在不同条件下变形机制 (a) 粗大微结构在 650 °C、838 MPa 蠕变时出现不连续层错 (b) 细小微结构在 650 °C、838 MPa 蠕变时出现微孪晶 (c) 细小微结构在 650 °C、976 MPa 蠕变时，位错绕过 γ' ^[73]

Fig. 1-8 Different deformation mechanisms for R88DT alloy. (a) In the coarse microstructure at 650 °C、838 MPa, microtwinning is observed. (b) In the fine microstructure at 650 °C、838 MPa, isolated faulting is dominant. (c) In the fine microstructure at 650 °C、976 MPa, Orowan looping is observed.

对于叶片材料而言，一般叶片顶部所服役温度较高(900-1000 °C)，但其应力较小(200 MPa 以下)，这种变形条件对应着高温低应力蠕变状态，一般研究材料为单晶高温合金。高温变形下，一个典型现象就是 γ' 相筏化^[75, 76]，由规整正方形形状变成不规则长条状，如图 1-9 所示。由于 γ 相相对于 γ' 相较软，故 γ 相优先变形，变形初期，在 γ 通道内形成大量的基体位错^[77]，这些位错会沉积到 γ/γ'

界面上, 形成失配位错网格^[78-81], 到变形后期, 通道内位错反应形成超位错, 切割 γ' 相^[82-86], 如图 1-9 用数字所标注的位错。

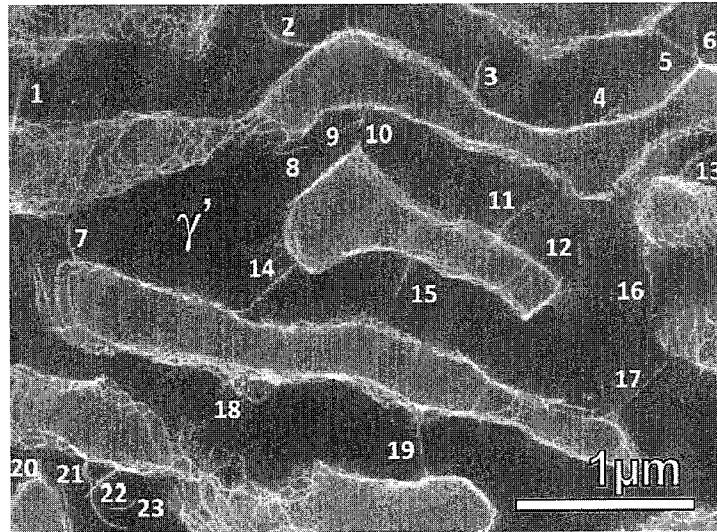


图 1-9 [001]取向的 LEK 94 单晶高温合金在 1293 K、160 MPa 下蠕变 6% 时的 STEM 像 (晶带轴为 [100]), 编号的位错为切割 γ' ^[82]

Fig. 1-9 STEM micrograph of a [001] creep deformed to 6% strain for [001] orientated LEK single-crystal superalloy taken under a multiple beam condition (zone axis: [100]). The numbered dislocations cut γ'

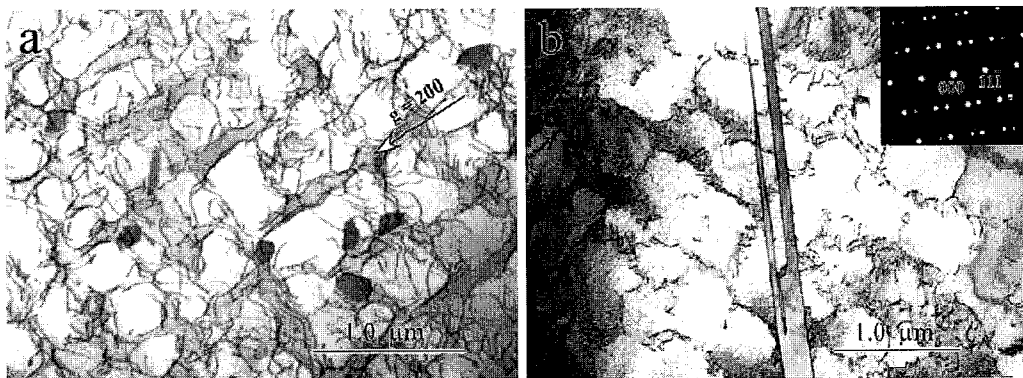


图 1-10 TMS-82 单晶高温合金疲劳断裂后缺陷结构^[87] (a) 位错 (b) 孪晶

Fig. 1-10 Microstructure of TMS-82 superalloy after fatigue ($N_f=70$); (a) configuration of dislocations with beam//[001]; (b) deformation twins with beam//[011].

相对于以上变形而言,热机械疲劳更能客观的反应材料服役环境,但由于操作条件复杂,研究工作相对较少。通常来讲,对于单晶高温合金而言,热机械疲劳后基体内会形成大量的位错与孪晶结构^[87-89],如图 1-10 所示。研究发现,这些孪晶结构在疲劳条件下会发生应力集中,最终形成裂纹源开裂^[90, 91]。

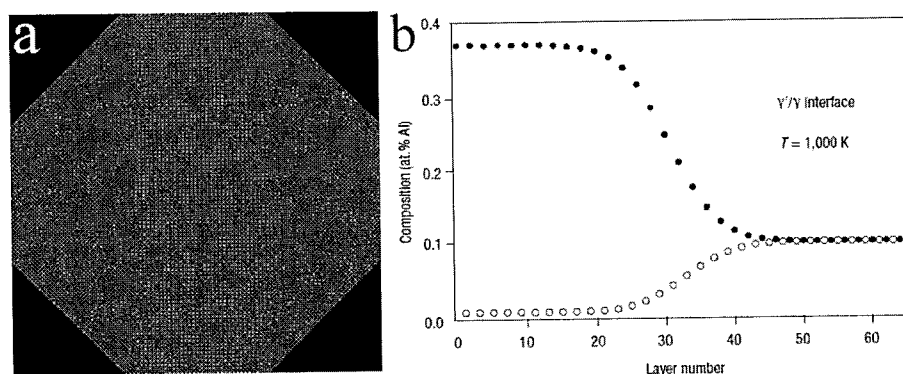


图 1-11 (a) 蒙特卡洛方法计算的平衡的 γ/γ' 界面快照 (b) 平衡界面附近的成分变化曲线, 实点与虚点分别代表富 Al 和贫 Al 原子层^[92]

Fig. 1-11 (a) Monte Carlo snapshot of planar (100) interface under equilibrium condition (b) Calculated equilibrium composition profile of the interface. The filled and empty circles represent Al-rich and Al-poor planes

1.4.5 γ/γ' 界面的高尺度认识

对于高温合金而言, γ 相和 γ' 相是最基本的也是最重要的两相。基于高温合金的任何问题的讨论必将涉及到这两相, 所以, 关于 γ/γ' 相任何的新认识都具有非常重要的意义。Ardell 等人^[92, 93]通过蒙特卡洛方法提出了 γ/γ' 的界面是粗糙的, 如图 1-11 所示, 并基于粗糙界面推导出 γ' 的粗化机制。更重要的是, Srinivasan 等人^[94]利用球差矫正电镜直接从实验角度确定出 γ/γ' 的界面的过渡性, 这种过渡包括成分过渡和结构过渡, 如图 1-12 所示。接下来, 大量的实验研究证实, 这种 γ/γ' 界面结构之间的过渡在高温合金中具有普遍性, 并且这种过渡区的宽度, 对于不同的合金体系是不同的^[95-97]。

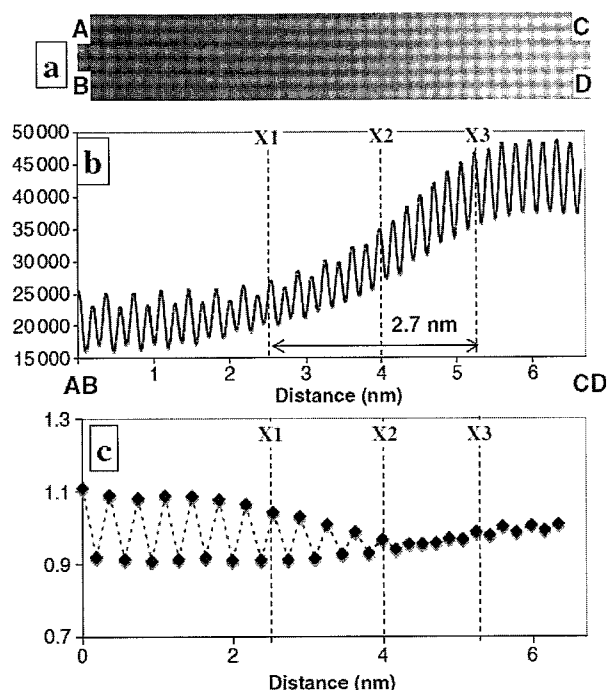


图 1-12 (a) 包含 γ/γ' 界面的 STEM 高分辨像 (b) 从 AB 到 CD 区域的平均强度变化显示出成分过渡 (c) 渐进强度比显示出结构过渡^[94]

Fig. 1-12 (a) HRSTEM image of box ABCD including γ/γ' interface. (b) Average intensity profiles across row AB through CD showing the composition transition. (c) Progressive intensity ratios showing the structural transition.

1.4.6 防护涂层的发展

高温合金熔点一般在 1400 °C 以下，而涡轮入口处气体的温度一般在 1700 °C 左右，高于高温合金的熔点，且涡轮入口气体温度越高，燃油效率就越高。为了使叶片材料能承受如此高的温度，有两种适用方法：一是工艺上将叶片制成空心，利用各种空心通道冷却，二是材料学上使用各种各样的涂层技术使最终临到叶片基体的温度得到大幅度的降低。至于涂层技术，经历了一代涂层(简单铝化物)、二代涂层(多元铝化物)、三代涂层(MCrAlY 涂层)和四代涂层(热障涂层)的发展，工艺上已比较成熟。其中，热障涂层工艺相对比较复杂，但降温效果最好。热障涂层主要包括两部分，即金属粘结层和陶瓷层，如图 1-13 所示。陶瓷层的厚度一般为 0.1-0.4 mm，得益于其较低的导热系数，陶瓷层内部会形成具有一定梯度的温度场，这样就降低了高温合金基体表面的温度。金属粘结层的主要目的是改

善涂层和基体的物理相容性以及提高高温合金基体的抗氧化能力，一般为 MCrAlY 涂层，厚度为 0.1-0.2 mm。

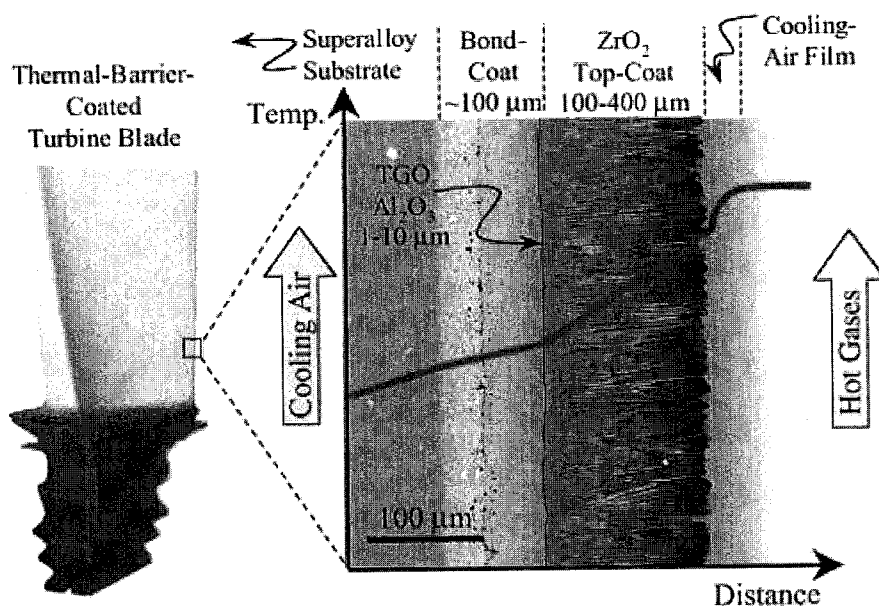


图 1-13 叶片表面的热障涂层^[98]

Fig. 1-13 The thermal barrier coating for blades

一个棘手问题是，在高温下，内扩散现象非常严重，这样就会在基体和金属粘结层的界面附近形成大量的析出相，一般称此区域为二次反应区(SRZ)，如图 1-14a 中所标示。二次反应区的形成会降低基体与金属粘结层之间的结合力，对热障涂层系统而言，二次反应区的生成是很不利的。近年来，Kawagishi 等人^[99-103]开发出了热力学平衡涂层技术，即 EQ 涂层。该技术主要通过热力学计算选择合适的金属粘结层成分，使其化学势与基体的化学势相同。如此以来，在高温下，由于金属粘结层与基体之间的化学势差基本为零，内扩散驱动力很小，二次反应区可以得到很好的抑制，如图 1-14b 所示。这样消除了二次反应区的涂层系统具有很好的综合力学性能。

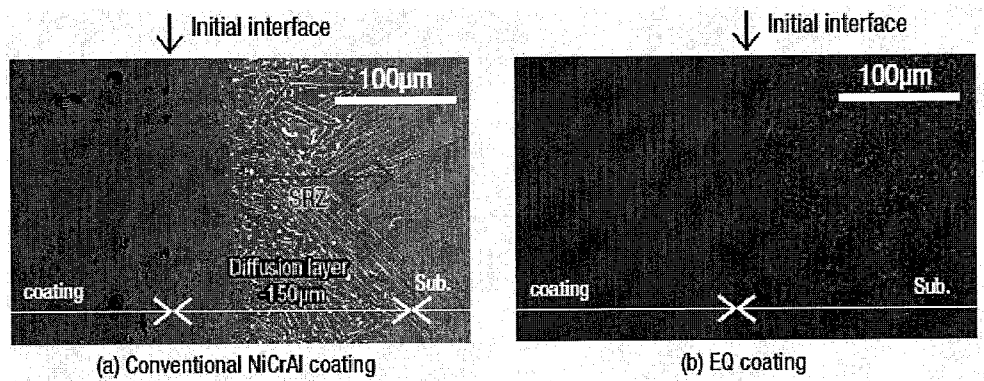


图 1-14 1100 °C 曝光 300 h 后的界面情况^[42] (a) 常规的 NiCrAl 涂层 (b) EQ 涂层

Fig. 1-14 Cross-section of substrate bond coat interface after 1100 °C for 300 hours exposure (a)

Conventional NiCrAl coating (b) EQ coating

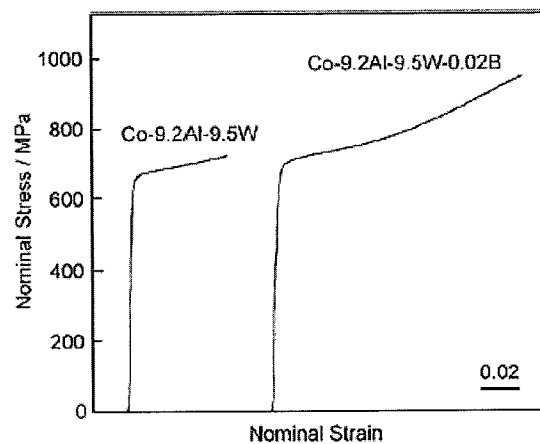


图 1-15 Co-9.2Al-9.5W 合金与 Co-9.2Al-9.5W-0.02B 合金的室温拉伸应力应变曲线^[46]

Figure 1-15 Tensile stress-strain curves obtained at room temperature for Co-9.2Al-9.5W and Co-9.2Al-9.5W-0.02B alloys.

1.4.7 C/B 微合金化的认识

C/B 等微量元素在高温结构材料中具有重要的作用^[104, 105]。对于传统的 Co 基高温合金而言，其主要就是依靠 C 的添加形成碳化物来强化基体，提高高温服役性能的^[106]。对于多晶态 Ni_3Al 金属间化合物而言，虽然其强度很高，但其塑性非常的差，但微量 B 的加入可以显著的改善其塑性^[107]。且这种有益作用，无论对于常规的 Ni 基高温合金，还是对于新型 γ' 强化的 Co 基高温合金都具有普适性^[46, 104]。如图 1-15 所示^[46]，微量 B 的加入将新型 Co 基高温合金的室温拉

伸延展性从 4.7%提高到 12.3%。人们往往通过电子探针、三维原子探针和二次离子质谱等分析手段来阐述这种有益作用，将其归结于 C/B 元素在晶界或相界处的固溶偏析^[108-111]。但考虑到 C/B 元素在基体中低的固溶度以及高合金化基体的过饱和性，在高温服役过程中，C/B 元素往往与过渡族金属元素结合，以碳化物/硼化物等间隙相的形式存在。而以上两种分析方法空间分辨率比较低，且无法反应结构特征。即使 X 射线衍射和常规的 TEM 可以反应结构特征，但由于其分辨率限制，掩盖了很多微结构信息^[112-114]。而这些微结构特征对于材料设计至关重要，仍有待于进一步的揭示。

1.5 本论文研究内容、目的及意义

由以上讨论可知，近年来人们对高温合金的关注，主要集中在合金的研发及其变形机制上。针对高温合金中众多析出相的关注远远不够，一个主要原因是高温合金中的析出相与合金钢中析出相基本相似，而合金钢中的析出相结构早在 20 世纪 80 年代之前已有过广泛系统的研究。进入 21 世纪以来，电子显微学领域一个主要突破就是球差矫正电镜的商业化应用。得益于球差电镜的开发，人们对 Al/Mg 合金中析出相已有了更细致、更系统的认识^[115-120]，而人们对于高温合金中众多析出相的认识，仍然还停留在很低的尺度，至于这些相的结构细节，更是知之甚少。更重要的是，正确的揭示出各种物相的结构细节对于阐述结构性能关系及相关计算模拟具有重要的意义。

高温合金中的间隙相主要包含碳化物和硼化物两大类，相对于碳化物而言，人们对硼化物的认识更缺乏。重要的是，微量 C/B 作为有益元素，可以强化晶界，被广泛的添加到铸造多晶及定向高温合金中。对于单晶高温合金，人们认为晶界强化元素 C/B 的加入会降低初熔温度，故初期研究基本没有添加。但后期研究认为，单晶高温合金里面仍然含有很多小角晶界，仍需添加微量的晶界强化元素 C/B。以前研究多关注 C/B 元素在晶界的偏析。实际上，由于 C/B 元素在基体中的固溶度很低，C/B 往往会以间隙相的形式存在，而文献中对于这些含 C/B 的第二相的结构认识非常的缺乏。本课题主要利用各种透射电子显微技术对这些

间隙相的微结构特征进行系统的解析,将人们对间隙相的认识提升到一个更高的尺度。

本文的研究思路是,从众多高温合金体系中,选择包含硼/碳化物的合适样品进行结构观察。即选择长期时效的含 B/C 的热腐蚀合金进行 M_2B 、 $M_{23}C_6$ 相的微结构观察,选择过渡液相连接的材料进行 M_3B_2 和 M_5B_3 微结构观察。具体研究内容如下:

1、系统的解析 M_2B 型硼化物中微结构特征;

2、系统的解析 M_3B_2/M_5B_3 中面缺陷特征;

3、硼化物中的 M 原子往往由很多过渡元素组成,对于这些金属原子的占位问题进行系统观察。

4、 $M_{23}C_6$ 与基体间的取向关系及界面特征;

5、 $M_{23}C_6$ 相在长期时效过程中的变化,讨论其热稳定性。

第二章 实验方法

2.1 样品制备

本论文中主要涉及到 A、B、C 三组样品。

A 组样品为抗热腐蚀合金,其合金成分(质量分数, wt%)为 Cr 15.5, Co 10.8, W 5.6, Mo 2.1, Al 3.2, Ti 4.6, Nb 0.2, Hf 0.4, B 0.075, C 0.073, 其余为 Ni, 由真空感应熔炼和真空重熔铸成。铸态合金样品经标准热处理(1170 °C, 4 h, 空冷+1050 °C, 4 h, 空冷+ 850 °C, 16 h, 空冷)后, 在 900 °C 时效 10000 h。

B 组样品为过渡液相连接(TLP)样品。母材为单晶高温合金, 其名义成分(质量分数, wt%)为 Cr 6.0, Co 7.5, Mo 1.2, W 5.8, Al 5.9, Ti 1.1, 其余为 Ni。在直径为 16 mm, 高为 10 mm 的圆柱样品中央切出 8 mm 高、300 μm 宽的缺口, 清洗干净后在缺口处填满雾化粉末填充料。填充料名义成分(质量分数, wt%)为 Cr 15.0, B 15.0, 其余为 Ni。然后将样品置于真空炉中, 压力为 5×10^{-3} Pa, 1200 °C 下保温 4 h 后炉冷至室温。电镜取样为连接处附近区域。

C 组样品为过渡液相连接(TLP)的块体连接材料。其名义成分(质量分数, wt%)为 Ni 19.6, Cr 21.96, W 10, B 1.91, 其余为 Co。

用于 TEM 观察的电子透明的平面样品制备过程如下, 从原始样品中切出厚度约为 500 μm 薄片, 用 1000# 的 SiC 砂纸磨至 100 μm 左右时冲孔得到直径为 3 mm 的小圆片, 然后用 2000# 的 SiC 砂纸磨至 30 μm , 凹坑至 10 μm 以下, 最后用 Gatan 691 氩离子减薄仪减出小孔。具体减薄步骤为: 5 kV 下 8°、7°, 6° 分别减 40 min, 5° 减至出孔, 最后在 4° 下扫 10 min。

2.2 透射/扫描透射电子显微镜 (TEM/STEM) 观察

本实验中的明场像 (BF)、暗场像 (DF) 和电子衍射 (ED) 主要是在 JEM-2010(HR)、JEM-2100、Tecnai G² F20 上完成的, 工作电压为 200 kV。高角环形暗场像 (HAADF)、X 射线能量色散谱 (EDX)、能量过滤像 (EFTEM) 和 TEM

高分辨像(HRTEM)是在 Tecnai G² F30 上完成的, 该电镜配有肖特基场发射枪(FEG)、高角环形暗场探测器、Oxford 公司 EDAX 成分分析系统, Gatan 公司后置式电子能量损失系统, 工作电压为 300 kV, 主要技术指标为: 点分辨率为 0.20 nm, 线分辨率为 0.10 nm, 信息分辨率为 0.14 nm, HAADF-STEM 模式下分辨率为 0.17 nm, 物镜球差系数为 1.2 mm, 能量分辨率为 0.7 eV。原子尺度的 Z 衬度像是在 Titan³™ G² 60-300 上完成的, 该电镜主要附件及技术指标如下: 高亮度场发射枪(X-FEG)、单色器、探针/图像像差矫正器、高角环形暗场探测器、明场探测器、Oxford 公司 EDAX 成分分析系统和 Gatan 公司的 Quantum 后置式电子能量损失系统, 工作电压为 300 kV, TEM、STEM 模式下分辨率分别为 0.08 nm、0.07 nm, 能量分辨率为 0.2 eV。

2.3 高分辨电子显微术(HRTEM)^[121-124]

TEM 实空间的图像包含三种衬度, 即质厚衬度、衍射衬度和相位衬度, 前两种属于振幅衬度。振幅衬度像是在非相干条件下产生的, 像衬度或是反应试样不同区域的散射能力(质厚衬度); 或是反应晶体试样不同区域满足布拉格衍射条件的程度差异(衍射衬度)。而 TEM 高分辨像的衬度源于相位衬度, 是在相干条件下产生的, 其成像过程如图 2-1 所示。下面简述 HRTEM 的成像过程。

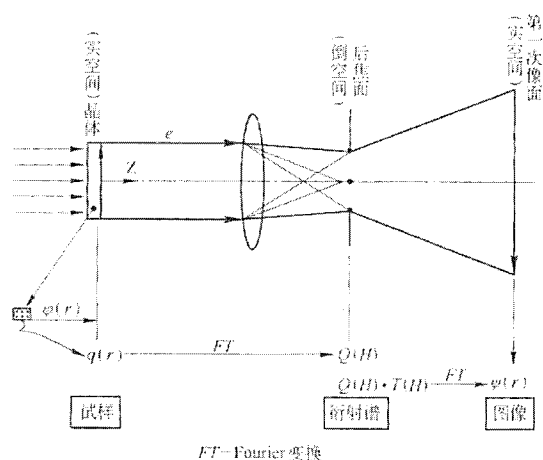


图 2-1 高分辨 TEM 成像过程光路示意图^[124]

Fig. 2-1 Schematic of ray path for HRTEM imaging

2.3.1 菲涅尔衍射与夫琅禾费衍射

电子波在空间的传播可以用惠更斯原理进行描述,即行进中的波阵面上任一点都可看作是新的次波源,而从波阵面上各点发出的许多次波所形成的包络面就是原波面在一定时间内所传播到的新波面^[124]。惠更斯原理可以用基尔霍夫公式来数学表达。对于电子散射,辐射波长远小于原子尺寸,当单位平面波入射到一个无穷大的平面(X,Y)时,基尔霍夫公式可以简化为:

$$u_p = \frac{1}{2\lambda i} \oint \exp(-i\lambda \cdot k_0) q(X, Y) \frac{\exp(-ikr)}{r} (1 + \cos\alpha) ds \quad (2-1)$$

其中, λ 为电子束波长, α 为入射束与衍射束之间的夹角, $\exp(-i\lambda \cdot k_0)$ 为入射单位平面波, $q(X, Y)$ 为透射函数, 描述的是物平面对入射电子波的调制作用。

对于菲涅尔衍射, 满足小角近似条件, 即 $\cos\alpha$ 趋于 1, 故观察点 P 处的波函数为

$$\Psi(x, y, z) = \frac{1}{i\lambda} \iint_{-\infty}^{\infty} q(X, Y) \frac{\exp(-ikr)}{r} dXdY \quad (2-2)$$

其中, $r = [R^2 + (x - X)^2 + (y - Y)^2]^{\frac{1}{2}}$ 。

同时菲涅耳衍射满足, 物面尺寸远小于传播距离 R, 故 r 可近似为,

$$r \approx R + \frac{(x-X)^2 + (y-Y)^2}{2R} \quad (2-3),$$

将式(2-3)代入到方程(2-2), 得到菲涅耳衍射公式,

$$\begin{aligned} \Psi(x, y, z) &= \frac{1}{i\lambda R} \exp(-ik_0 \cdot R) \iint_{-\infty}^{\infty} q(X, Y) \exp\left\{\frac{-ik[(x-X)^2 + (y-Y)^2]}{2R}\right\} dXdY \\ &= \exp(-ik_0 \cdot R) [q(x, y) * p(x, y)] \quad (2-4), \end{aligned}$$

其中 $p(x, y) = \frac{1}{i\lambda R} \exp\left[\frac{-ik(x^2 + y^2)}{2R}\right]$ 。

对于夫琅和费衍射, 物面尺寸远小于传播距离 R, 且相对于菲涅耳衍射, 这个传播距离还要远得多, 此时 r 可近似为,

$$r \approx [R^2 + x^2 + y^2 - 2xX - 2yY]^{\frac{1}{2}} = [r_0^2 - 2xX - 2yY]^{\frac{1}{2}} \approx r_0 - \frac{x}{r_0}X - \frac{y}{r_0}Y \quad (2-5),$$

将式(2-5)代入到方程(2-1)，化简得到夫琅和费衍射公式，

$$\Psi(x, y, z) = c \iint_{-\infty}^{\infty} q(X, Y) \exp[2\pi i(uX + vY)] dXdY \quad (2-6)$$

其中 $c = \frac{1}{2i\lambda r_0} (1 + \cos\alpha) \exp(-ik \cdot r_0)$, $l = \frac{x}{r_0} = \frac{2\pi u}{k}$, $m = \frac{y}{r_0} = \frac{2\pi v}{k}$ 。

习惯上称菲涅耳衍射为近场衍射，夫琅和费衍射为远场。所谓远场是指观察位置在无穷远处，即夫琅和费衍射花样应该出现在无穷远处。在物平面和衍射平面放一物镜，夫琅和费衍射在透镜的后焦面上得到，此时后焦面等效于无穷远处。由以上数学分析可知，对于近场衍射而言，观察平面上的波函数等效于物平面上的透射函数 $q(x, y)$ 与传播函数 $p(x, y)$ 的卷积；对于远场夫琅和费衍射而言，观察平面(透镜后焦面)上的波函数分布对应于物平面上透射函数 $q(x, y)$ 的傅里叶变换。

2.3.2 相位物近似

上小节讨论了物平面波函数 $q(x, y)$ 传播过程中的数学表达式，在这小节将讨论物平面波函数 $q(x, y)$ 的表达式。当物体非常薄时，电子束通过物体时不被吸收，仅仅的发生不损失能量的折射，这样振幅不发生变化，只有相位发生变化^[122]。散射波矢量 k 与在真空中传播时的波数 k_0 的比为，

$$\frac{k}{k_0} = \left[\frac{U + \psi(r)}{U} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-7)$$

其中， U 为加速电压，真空中波数 $k_0 = 1/\lambda$ ， $\psi(r)$ 为样品内电势场。当 $\psi(r)$ 远小于 U 时，近似的有

$$\frac{k}{k_0} = 1 + \frac{\psi(r)}{2U} \quad (2-8),$$

穿过整个样品厚度 z 时，相位变化为

$$\frac{\pi}{\lambda U} \int_0^z \psi(r) dz = \sigma \psi(x, y) \quad (2-9),$$

其中 $\sigma = \frac{\pi}{\lambda U}$ 为作用常数， $\psi(x, y) = \int_0^z \psi(r) dz$ ，为投影势函数。则物的透射函数为，

$$q(x, y) = \exp[i\sigma\psi(x, y)] \quad (2-10)。$$

当 $\psi(x, y) \ll 1$ 时，称散射物为弱相位物，可忽略指数函数展开中的高次项，此时

$$q(x, y) \approx 1 + i\sigma\psi(x, y) \quad (2-11)。$$

当考虑薄试样吸收作用时，透射函数可以改写为

$$q(x, y) = \exp[i\sigma\psi(x, y) - \mu(x, y)] \quad (2-12)，$$

其中 $\mu(x, y)$ 为吸收函数。

2.3.3 衬度传递函数

由于物镜是由电子透镜组成，而物镜本身具有球差等缺陷，故而对成像过程造成影响，这种影响可以等效为对物镜后焦面上传递信息的一种调制作用，用函数 $T(u, v)$ 表示。对于透射函数 $q(x, y)$ ，其在物镜后焦面处衍射花样属于夫琅和费远场衍射，所以其波函数对应于透射函数的傅里叶变换，即 $F(u, v)$ 。所以考虑到物镜缺陷的调制影响后，透射函数在动量空间的波函数为

$$F'(u', v') = F(u, v) \cdot T(u, v) \quad (2-13)。$$

其中， $T(u, v)$ 又称为衬度传递函数，表征电子显微镜固有性能，与具体实验及试样无关^[123]。衬度传递函数具有复数形式，可以写为

$$T(u, v) = A(u, v) \cdot \exp[i\chi(u, v)] \quad (2-14)，$$

其中 $\exp[i\chi(u, v)]$ 为衬度传递函数的相位项， $A(u, v)$ 为衬度传递函数的振幅项。

2.3.3.1 相位项组成

对于物镜而言，可以引起相位变化的像差主要由球差、离焦与像散^[121, 125]。其中球差是由于近轴区域与远轴区域对电子束折射能力不同而造成的，其造成的相位变化在倒空间可以描述为

$$\chi_s(u, v) = \frac{\pi}{2} C_s \lambda^3 (u^2 + v^2)^2 \quad (2-15)，$$

对于电磁透镜而言，球差系数 C_s 永远为正值，故球差引起的相位变化总是正的。

至于离焦像差，是针对物平面偏离像面共轭面 Δf 时造成的相位差可以表示

$$\chi_D(u, v) = \pi \Delta f \lambda (u^2 + v^2) \quad (2-16)。$$

离焦引起的相位差可正可负，取决于 Δf 的正负值。像散是由于电磁透镜轴对称性不完善所导致的一种像差。由于电子显微镜都配备有消像散器，利用可调节的非轴对称磁场对透镜的磁场非轴对称加以补偿，使像散值尽可能的接近于零，这样由像散造成的相位差基本可以忽略不计。

故由球差和离焦造成的相位变化可表述为^[124]

$$\chi(u, v) = \chi_s(u, v) + \chi_D(u, v) \quad (2-17)。$$

暂时忽略衬度传递函数中的振幅项，将式(2-11)、(2-17)代入式(2-13)得到，

$$F'(u', v') = F[1 + i\sigma\psi(x, y)] \exp[i\chi(u, v)] \quad (2-18)，$$

则像强度分布为

$$I(x, y) = F^{-1}[F'(u', v')] \cdot \{F^{-1}[F'(u', v')]\}^* \approx 1 - 2\sigma\psi(x, y) * F[\sin \chi(u, v)] \quad (2-19)，$$

其中 $2\sigma\psi(x, y) * F[\sin \chi(u, v)]$ 为像衬度，用 $C(x, y)$ 表示。对于一个确定的电镜系统，可以找到一个最佳的离焦量 Δf ，使得 $|\sin \chi(u, v)| \approx 1$ 的平台展开最宽，称这个欠焦条件为 Scherzer 欠焦，对应值为

$$Z_{Sch} = d_{coh} = 1.15 C_s^{\frac{1}{2}} \lambda^{\frac{1}{2}} \quad (2-20)。$$

人们规定在 Scherzer 欠焦下， $\sin \chi(u, v)$ 曲线与横坐标的第一个交点对应的空间分辨率为电镜的点分辨率本领，其值为

$$d_{coh} = 0.43 C_s^{\frac{1}{4}} \lambda^{\frac{3}{4}} \quad (2-21)。$$

2.3.3.2 振幅项组成

影响衬度传递函数振幅项组成的主要有物镜光阑、色差和束发散^[123]。衬度函数在高空间频域内发生剧烈的正负波动，这些都会对成像造成不利影响。选择合适尺寸的物镜光阑可以挡住平台外所有的高角散射。物镜光阑对成像的调制作用可以通过下式表达

$$A(w) = \begin{cases} 1 & w \leq u_0 \\ 0 & w > u_0 \end{cases} \quad (2-22)。$$

色差反映的是电子束的时间相干性，由于加速电压波动、励磁电流波动、发射能量分散以及入射电子束与试样非弹性交互作用，都会造成电子束能量的波动，即波长变化，可以归结为物镜焦距的变化^[124]。其对成像的影响是在物镜后焦面上引入调制函数

$$G(u, v) = \exp[-\frac{1}{2}\pi^2\Delta_c^2\lambda^2(u^2 + v^2)^2] \quad (2-23),$$

式中 Δ_c 称为色差离焦，具体表达式为

$$\Delta_c = C_c [\frac{\sigma^2(V)}{V^2} + \frac{4\sigma^2(I)}{I^2} + \frac{\sigma^2(E)}{E^2}]^{\frac{1}{2}} \quad (2-24),$$

其中 $\sigma^2(V)$ 、 $\sigma^2(I)$ 、 $\sigma^2(E)$ 分别表示加速电压、励磁电流和发射电子能量的方差。

实际上，与样品相互作用的电子束并非是完全平行或者相干的，而是具有一定发散角度的，也就是说电子束是部分相干的^[124]。其对成像的影响可以看成对物镜后焦面上波函数的一种调制作用，具体表达式为

$$S(u, v) = \exp\{-\frac{\alpha_c^2}{4\lambda^2\ln 2} [\nabla\chi(u, v)]^2\} \quad (2-25)$$

其中 $\nabla\chi(u, v)$ 为相位传递函数 $\chi(u, v)$ 的一阶导数， $\alpha_c = r_c/l_c$ 为照明孔径角， r_c 、 l_c 分别为第二聚光镜光阑半径和光阑平面到物面的距离。

这样以来，衬度传递函数振幅项可表达为，

$$A(u, v) = A(w) \cdot G(u, v) \cdot S(u, v) \quad (2-26),$$

色差和束发散对像衬度影响可以等效为在物镜后焦面上引入两个衰减包络函数，二者共同决定了电镜的信息分辨率。

对于常规电镜而言，球差系数是固定的正值，而对于像差矫正电镜而言，球差系数是连续可调的。得益于像差矫正电镜的球差系数连续可调性，贾等人^[126-133]开发出负球差成像技术，即将球差调到零附近的负小值，聚焦条件为正的过焦，此种模式更有利于提高轻元素的衬度，有利于轻元素(如 O)成像，基于这种新的成像模式，氧化物中大量的结构细节都在原子尺度得到了合理解释。

2.4 扫描透射电子显微术(STEM)

相对常规的 TEM 技术而言, STEM 模式有两个显著特点, 一是电子束以一定的会聚角照射在样品上; 二是在聚光镜下面有一组扫描线圈, 使得电子束得以在样品表面扫描。会聚电子束与样品发生交互作用后, 会以不同的散射角透射出来。如此以来, 在合适位置放置不同探测器可以收集不同散射角的电子用于成像, 如图 2-2 所示, 主要由明场(BF)、环形明场(ABF)、环形暗场(ADF)、高角环形暗场(HAADF)探测器, 其中环形明场是在明场的基础上过滤掉透射斑来成像。

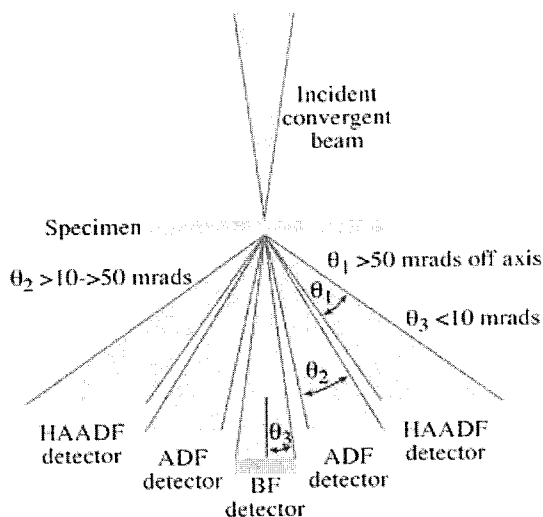


图 2-2 STEM 模式下各种探测器收集电子散射范围^[123]

Fig. 2-2 Collection arrange of various detectors in STEM mode

2.4.1 高角环形暗场像(HAADF)成像原理

相对于以上其余探测器, 高角环形暗场探测器发展比较成熟。高角环形暗场像收集到的是高散射角的非弹性散射电子, 是一种原子序数敏感的非相干成像过程, 也称 Z 衬度像。随着硬件的发展, 尤其是球差矫正电镜的商业化, 高分辨率扫描透射成像术(HRSTEM)逐渐成熟了起来。得益于非相干电子成像, 图像的衬度不会随样品的厚度及电镜的焦聚有很大变化, 像中的亮点总是反映真实的原子, 所以图像解释起来相对比较简单, 在材料科学中得到了广泛的应用。相对于 HRTEM, 高分辨率扫描透射像的成像原理目前还没有成熟的理论。通常上讲, 像衬度可以表示为样品势函数与电子束斑强度函数的卷积^[134], 即

$$I(R) = O(R) * P^2(R), \quad (2-27),$$

其中, $O(R)$ 是物体势函数, 是样品原子结构二维投影, 是原子列位置上的 δ 函数, 其强度与原子对电子的散射强度成正比。原子尺度 Z 衬度像是原子列投影的直接成像, 电子束斑的大小直接决定其分辨率。

除了原子尺度的高角环形暗场像外, 近年来发展比较快的是扫描透射模式 (STEM) 下的明场像 (BF)^[135, 136] 和环形明场像 (ABF)^[137-140]。相对于 STEM-HAADF 成像, STEM-BF/ABF 这两种成像模式更有利于轻元素成像。

2.4.2 X 射线能量分散谱 (EDX)

当入射电子束轰击样品表面时, 将在有限的深度和侧向扩展。入射电子与样品相互作用时, 如果某元素原子内层电子的临界电离激发能小于入射电子束能量, 将有可能被激发到较高的能量状态, 处于激发态的原子是不稳定的, 其较外层电子会跃迁到内层轨道上来, 同时释放出的能量将有可能以 X 射线光子形式表现出来。由于不同原子的轨道能量是特定的, 故而产生的 X 射线具有指纹效应, 可以用来识别特定元素。同时其强度信息, 又反应了微区内该元素的浓度信息。

对于这些 X 射线信号的收集过程, 主要由波谱仪和能谱仪两种形式。波谱仪是通过晶体对 X 射线的布拉格衍射效应将波长展开的。故而具有能量分辨率高 (5-10eV)、峰背比高、定量分析精度高、元素探测浓度下限低 (约 0.5%) 的特点。但由于其收集信号效率低、耗时长、结构不紧凑, 故而主要配置在电子探针分析设备中。能谱仪虽然能量分辨率仅为 130eV 左右, 但其收集效率高、时间短、结构紧凑, 在扫描电镜和透射电镜中广泛使用。得益于 STEM 模式中电子束扫描作用, 使得成分分析不仅可以在很小的区域进行, 还可以通过线扫、面扫多维分析, 给出成分的相对分布。近年来发展的四探头 EDX 系统, 更是大大的提高了其探测效率, 结合球差矫正电镜的发展, 使得人们可以进行原子尺度的成分分析^[141-145]。同时, 在 STEM 模式下新的成像方式正逐渐的发展成熟, 如利用二次电子成像进行原子尺度表面观察^[146]。

2.5 电子能量损失谱(EELS)

电子能量损失谱的物理主要是原子中处于不同能级电子的激发过程。当电子束经过原子核附近时,由于库伦相互作用,入射电子的能量没有改变,仅仅发生运动方向的改变,称之为弹性散射。相对的,入射电子与处于某一能级的电子发生碰撞,该电子则会被激发到导带或者其他未填满的能级上,如此以来,透射的电子束势必会损失一定的能量,这种现象为非弹性散射。弹性散射是常规电子显微术(如衍衬分析)和高分辨电子显微术的基础,后非弹性散射常常提供背底,对以上过程无益的。但是非弹性散射电子往往携带了样品的电子结构信息,而这对纳米功能材料的价态分析往往是非常有利的。

2.5.1 EELS 谱识别

相对于 EDX 分析,非弹性散射电子大都集中在一个顶角很小的圆锥内,适当的放置探头,其接受效率是非常高的。同时,EELS 的能量分辨率约为 1eV ,在轻元素探测方面具有优势。EELS 谱峰主要由零损失峰、低能损失区和高能损失区组成,如图 2-3 组成。零损失峰包括未经过散射、完全弹性散射和能量损失小于 1eV 的准弹性透射电子组成。低能损失区,主要包括激发等离子震荡和晶内电子带间跃迁导致能量损失小于 50eV 的透射电子。高能损失区主要来自激发原子内层电子的透射电子。

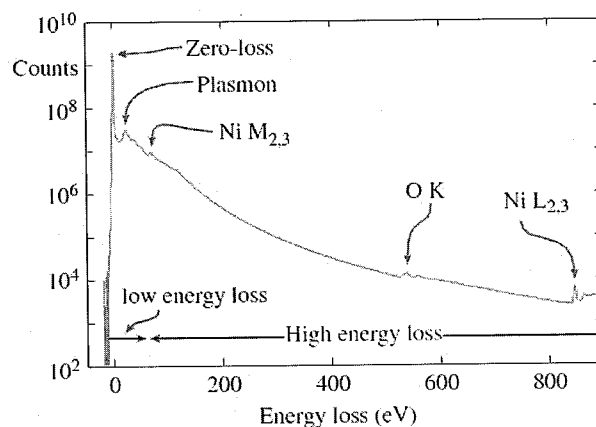


图 2-3 一个典型的 EELS 谱^[123]

Fig. 2-3 A typical EELS spectrum displayed in logarithmic intensity mode

2.5.2 能量过滤透射电子显微术(EFTEM)

能量过滤成像是基于电子能量损失谱发展起来的一种成像技术,其基本原理是,在信号收集过程中加一能量过滤器,用能量选择狭缝选取元素特定能量损失峰来成像,其后置式能量过滤系统主要部件配置如图 2-4 所示。选择零损失峰成像可以排除非弹性散射电子的背底干扰,提高电子显微像与衍射图的衬度。此外,选择特定元素成像,可以给出元素的分布及其浓度信息,这对于缺陷及纳米尺度析出相分析是非常有用的。特别值得一提的是,得益于电子显微学的发展,高分辨的能量过滤像,也就是 EELS 的谱图模式也逐渐引起了人们的重视,很多元素的电子结构问题都可以得到原子尺度的分布图像。

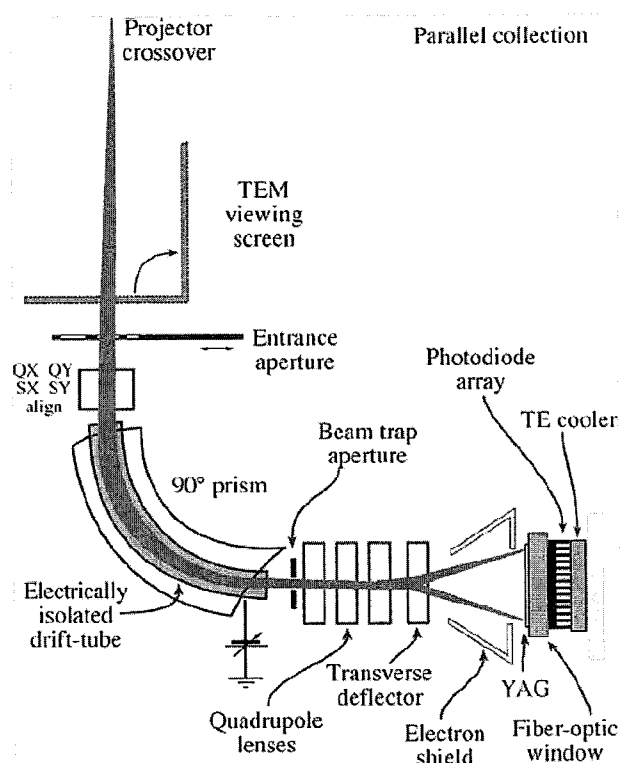


图 2-4 后置式能量过滤系统主要部件配置图^[123]

Fig. 2-4 Schematic diagram of a post-column imaging filter system with main components included

第三章 M_2B 相中的纳米尺度共生

3.1 引言

M_2B 型硼化物在合金钢、高温合金等工程合金中普遍存在^[112-114, 147-158]。但由于其晶粒尺寸往往较小,且成分上与 $M_{23}C_6$ 或 M_7C_3 型碳化物具有高度相似性,往往容易造成误解读,使得人们对其认识远远不足。对于其最基本的晶体结构而言,也具有争议性。 M_2B 型硼化物具有双结构特征,一个结构变体为体心四方结构(Strukturbericht 符号为 C_{16} ; 空间群为 $I4/mcm$), 另一个结构变体为面心正交结构(Strukturbericht 符号为 C_b ; 空间群为 $Fddd$)。Goldfarb 等人^[112]于 1995 年提出这两种结构在晶体模型上具有相似性,可以共生在一起,且 C_{16} 与 C_b 结构可以看成层状结构,具体模型如图 3-1 所示。据此模型可以推测出 C_{16} 与 C_b 结构共生在一起时的取向关系应该为 $[110]_{C_{16}}//[100]_{C_b}$, $[1\bar{1}0]_{C_{16}}//[010]_{C_b}$, $[001]_{C_{16}}//[001]_{C_b}$ 。但是,张等人^[113]实验观测到的取向关系却为 $[1\bar{1}1]_{C_{16}}//[001]_{C_b}$, $[1\bar{1}0]_{C_{16}}//[013]_{C_b}$, $[3\bar{3}1]_{C_{16}}//[015]_{C_b}$, 这种实验与理论上的不一致使人困惑,造成这种矛盾结果的深层次原因仍有待阐明。此外,Goldfarb 等人^[112]基于这种层状模型分析了 M_2B 型硼化物的多型体结构,然而这是不合理的,原因在于这种层状模型本身具有缺陷性。具体体现在以下两点,首先,单一层内部的结构细节被掩盖,其次是忽略了层与层之间的内在联系。

造成这种结构分析复杂性的一个重要原因在于 M_2B 型硼化物的晶粒往往是高度层错的,且 C_b 结构是一个伪六方结构,某些晶带轴衍射斑可基于六方点阵去标定^[114],更为棘手的是 C_b 结构的某些低指数晶带轴可以按照 C_{16} 结构去标定,这就造成了 C_{16} 与 C_b 共生结构不可区分性。尽管文献中提出 C_b 结构中可能存在旋转孪晶^[159],但是具体的实验证据仍没有相关报道。

在晶体结构中,完整描述一个层错需要层错面和层错的位移矢量两个基本参数。尽管文献中都已认识到 C_{16} 和 C_b 结构中包含大量层错^[112-114],但对于其位移矢量仍缺乏认识。至于 M_2B 型硼化物内部高密度缺陷结构形成原因,Goldfarb

等人^[112]认为是在 $(\text{Fe,Cr})_2\text{B} \rightarrow (\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ 即 $\text{C16} \rightarrow \text{C}_b$ 相变过程中产生, 但是这种观点缺乏关键的成分证据, 也就是 C16 与 C_b 结构之间的成分差异。

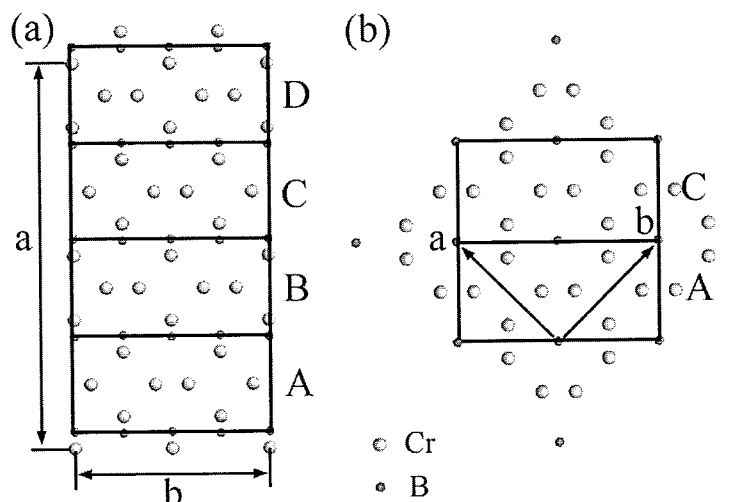


图 3-1 (a) C_b 与 (b) C16 结构沿各自 $[001]$ 方向的投影示意图。 C16 与 C_b 的单胞矢量 $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 方向如图所标示, A、B、C、D 分别代表每层结构单元。

Fig. 3-1 Structural projection along $[001]$ direction for (a) C_b and (b) C16 structure. The $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ directions in respective unit cell are indicated. The capital letters A,B,C,D represents stacking layers.

综上所述, 在 M_2B 型硼化物的结构问题上, 人们仍缺乏系统的认识。因此, 系统的结构解析对于人们了解 M_2B 型硼化物以及讨论其对性能的影响是非常重要的。而为了便于正确的分析 M_2B 结构中诸多的结构特征, 构建合理的结构模型却是非常关键的。

3.2 实验方法

本章涉及到的原始样品均为 A 组样品。TEM 平面样品用 Gatan 691 减薄, 减薄条件为 5 kV, 7° 、 6° 各减 40 min, 5° 减出孔后, 3° 扫 10 min。系列电子衍射斑(EDP)及形貌像在 JEM2010(HR)上获得, 操作电压为 200 kV。高角环形暗场像(HAADF)像、能量过滤(ETEM)像、TEM 高分辨 (HRTEM)像、X 射线能量分散谱(EDX)和电子能量损失谱(EELS)均在 Tecnai $\text{G}^2 \text{F30}$ 上获取, 操作电压均为 300

kV。获取 EFTEM 像时利用了三窗口法。该电镜在 300 kV 操作电压的 TEM 模式下对应的点分辨率约为 0.2 nm。为防止样品碳污染，试样在装入 TEM 前经过 Fischione 等离子仪清洗。为了消除平面样品表面的非晶效应，所有 HRTEM 像均进行了平均背底扣除滤波(ABSF)或 Winener 滤波^[160]。至于 HRTEM 的投影方向，是根据 HRTEM 像的快速傅里叶(FFT)变换得到的频谱确定的。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 微米尺度的结构观察

含 B 高温合金经过长期时效处理后，基体内部析出大量的 M_2B 型硼化物。图 3-2 TEM 明场像显示出晶粒内部析出的 M_2B 相。据图可知，晶粒 I 是部分层错的，晶粒 II 是高度层错的。

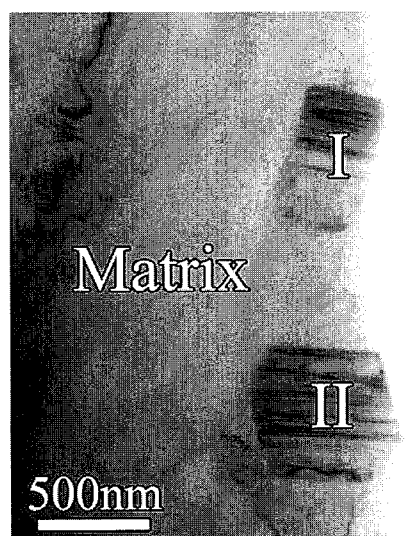


图 3-2 TEM 明场像显示出 M_2B 型硼化物在基体内(γ/γ')的析出

Fig. 3-2 Bright field TEM image showing the precipitations of M_2B phase within the matrix (γ/γ').

3.3.1.1 M_2B 相的晶体结构

为了确定 M_2B 相的晶体结构，系列倾转电子衍射是必须的。为了避免层错的干扰，我们选择了相对比较完整的晶粒用于获取大量电子衍射，且每一个晶粒至少倾转了两个方向，用于准确的确定其结构，然后将这些衍射数据组合起来用于重构晶体点阵。重构后，我们发现，这些衍射斑点可以分为两类，如图 3-3、3-4 所示，相对应的衍射斑的出现条件归纳起来，分别如表 3-1、3-2 所示。

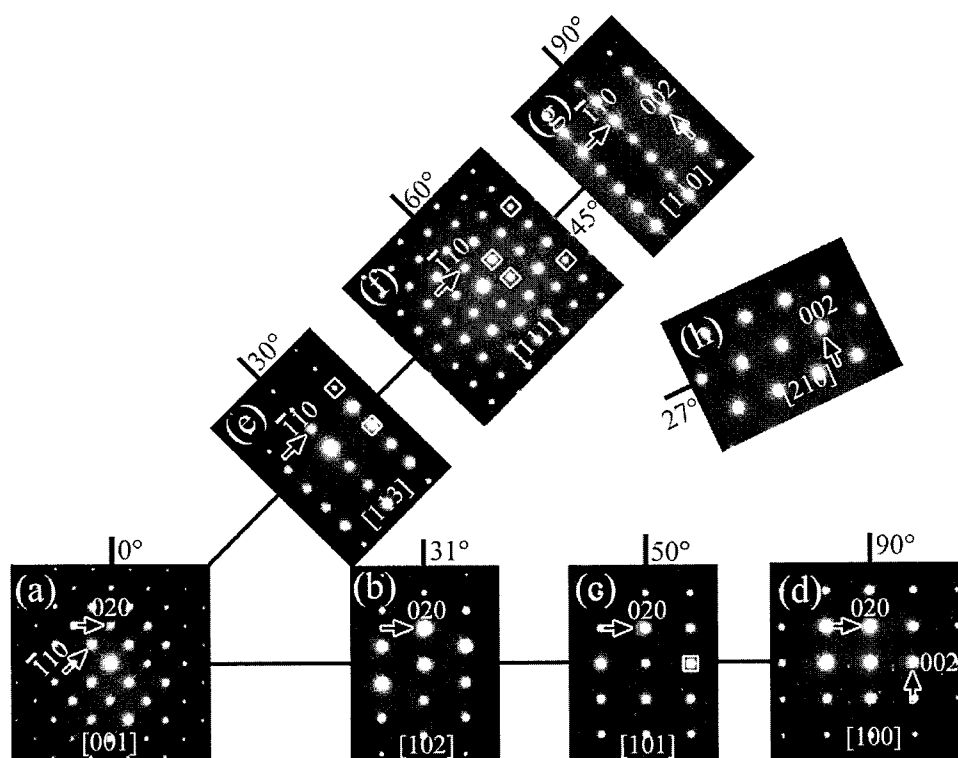


图 3-3 通过大角度倾转所获取的系列电子衍射，对应的晶带轴分别为 (a) [001]，(b) [102]，(c) [101]，(d) [100]，(e) [113]，(f) [111]，(g) [110]，和 (h) [210]。根据这些衍射可确定其为 C16-M₂B，空间群为 I4/mcm。由于动力学衍射而出现的部分多余斑点用方框圈出。

Fig. 3-3 A series of electron diffraction patterns of a M₂B-type boride obtained by large-angle tilting the crystal. (a) [001], (b) [102], (c) [101], (d) [100], (e) [113], (f) [111], (g) [110], and (h) [210] zone axis EDP. A C16-type M₂B with the space group of I4/mcm is determined according to the EDPs. The square-framed diffraction spots are proposed to result from double-diffraction.

表 3-1 体心四方 M₂B 结构对应的衍射条件

Table 3-1. Reflection conditions of the body-centered tetragonal M₂B

(h00)	(0k0)	(00l)	(hk0)	(0kl)	(h0l)	(hkl)
$h=2n$	$k=2n$	$l=2n$	$h+k=2n$	$l=2n$	$l=2n$	$h+k+l=2n$

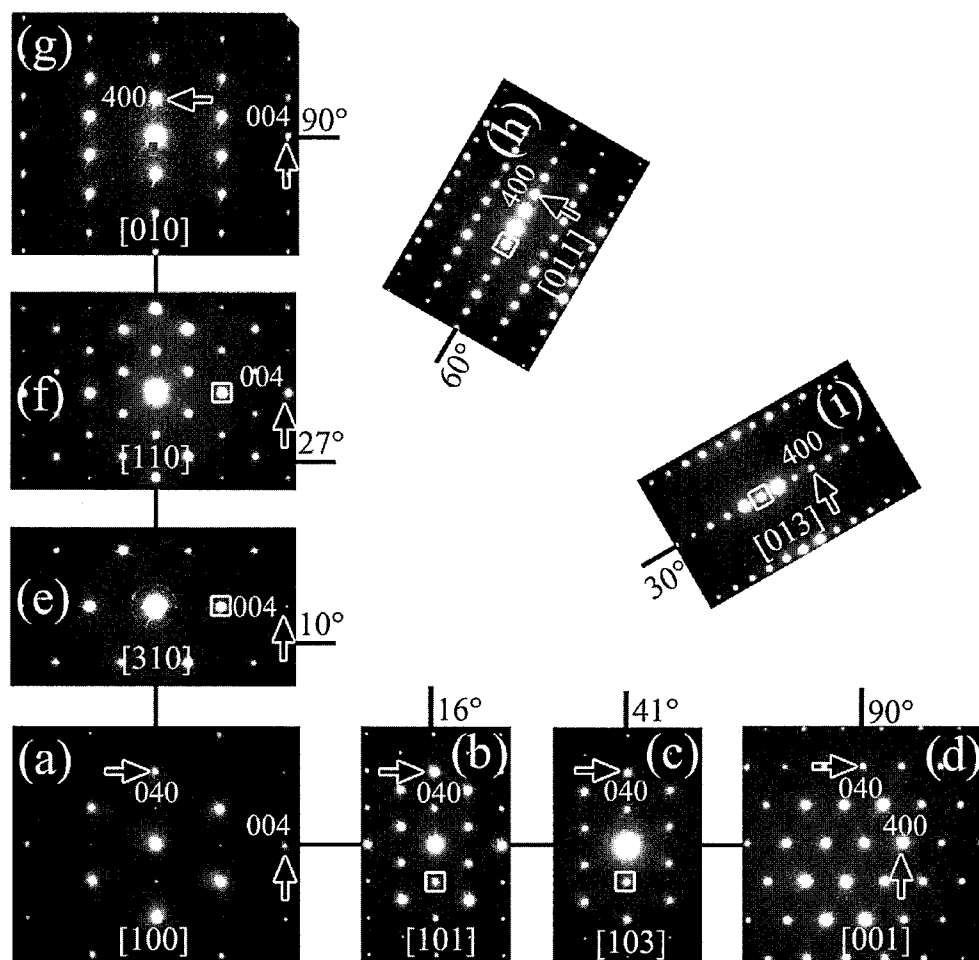


图 3-4 晶粒通过大角度倾转所获取的系列电子衍射，对应的晶带轴分别为 (a) $[100]$ ，(b) $[101]$ ，(c) $[103]$ ，(d) $[001]$ ，(e) $[310]$ ，(f) $[110]$ ，(g) $[010]$ ，(h) $[011]$ 和 (i) $[013]$ 。根据这些衍射可确定其为 C_6 - M_2B ，空间群为 $Fddd$ 。由于动力学衍射而出现的部分多余斑点用方框圈出。

Fig. 3-4 A series of electron diffraction patterns of a M_2B -type boride obtained by large-angle tilting the crystal. (a) $[100]$, (b) $[101]$, (c) $[103]$, (d) $[001]$, (e) $[310]$, (f) $[110]$, (g) $[010]$, (h) $[011]$, and (i) $[013]$ zone axis EDP. A C_6 -type M_2B with the space group of $Fddd$ is determined according to the EDPs. The square-framed diffraction spots are proposed to result from double-diffraction.

表 3-2 面心正交 M_2B 结构对应的衍射斑出现条件Table 2. Reflection conditions of the face-centered orthorhombic M_2B

(h00)	(0k0)	(00l)	(0kl)	(h0l)	(hk0)	(hkl)
$h=4n$	$k=4n$	$l=4n$	$k+l=4n$	$h+l=4n$	$h+k=4n$	$h+k=2n, h+l=2n$
			$k, l=2n$	$h, l=2n$	$h, k=2n$	$k+l=2n$

基于图 3-3 的标定及其对应的表 3-1 所示的衍射斑出现需满足的条件, 可以确定出该组电子衍射对应于 C16 结构的 M_2B 相, 其空间群为 $I4/mcm$, 晶格常数为 $a=0.52\text{ nm}$, $c=0.43\text{ nm}$ 。同样的, 基于图 3-4 衍射斑的标定及其对应的表 3-2 所示的衍射斑出现条件, 可以确定出该组电子衍射对应于 C_b 结构, 空间群为 $Fddd$, 晶格常数为 $a=1.47\text{ nm}$, $b=0.74\text{ nm}$, $c=0.43\text{ nm}$ 。由此可知, 基体内析出的 M_2B 晶粒具有两种结构变体, 即 C16 变体和 C_b 变体。

3.3.1.2 M_2B 相的化学成分

为了更好的显示微区的化学元素信息, 我们进入到原子序数更敏感的扫描透射(STEM)模式下进行分析。图 3-5a 为高角环形暗场(HAADF)像, 基体晶粒内部析出一个片状 M_2B 晶粒, 由于含有较高的平均原子序数, M_2B 相在这种成像模式下显示出较亮的衬度。高温合金基体包括 γ , γ' 和 M_2B 相所对应区域如图中所标示的。图 3-5b-d 分别对应 γ , γ' 和 M_2B 的 EDX 信息。可知, γ 相主要由 Ni, Cr, Co 和少量的 W, Mo 组成, γ' 相主要由 Ni, Ti, Al 和少量的 W, Mo 组成, 而 M_2B 相主要由 Cr 和少量的 W, Mo 元素组成。 M_2B 中的 B 信息可如图 3-5e 中 EELS 谱确定。为了显示出元素的相对分布, 我们对图 3-5a 中的矩形框区域在 STEM 模式下进行了 EDX 面扫, 结果如图 3-5f-l 所示。根据以上信息, 可知相对于 γ 相, γ' 相富含 Ni, Al, Ti, 贫 Co, Cr, Mo 元素, W 元素均匀分布于 γ 和 γ' 之中。相对于基体(γ 和 γ'), M_2B 相富含 Cr, W, Mo 元素。由于能谱仪对轻元素如 C、B 的探测能力有限, 我们又进行了 EFTEM 分析。图 3-5m-o 的 EFTEM 分别用 Cr-L, B-K 和 C-K 成像且对应同一区域。可知, Cr-L 的 EFTEM 像(图 3-5m)

的衬度与 EDX 结果(图 3-5h)是相同的, 且基体内部几乎不含 C、B, 尽管合金中的 C、B 含量是相当的, M_2B 相内部也没有固溶 C 元素, 如图 3-5o 所示。

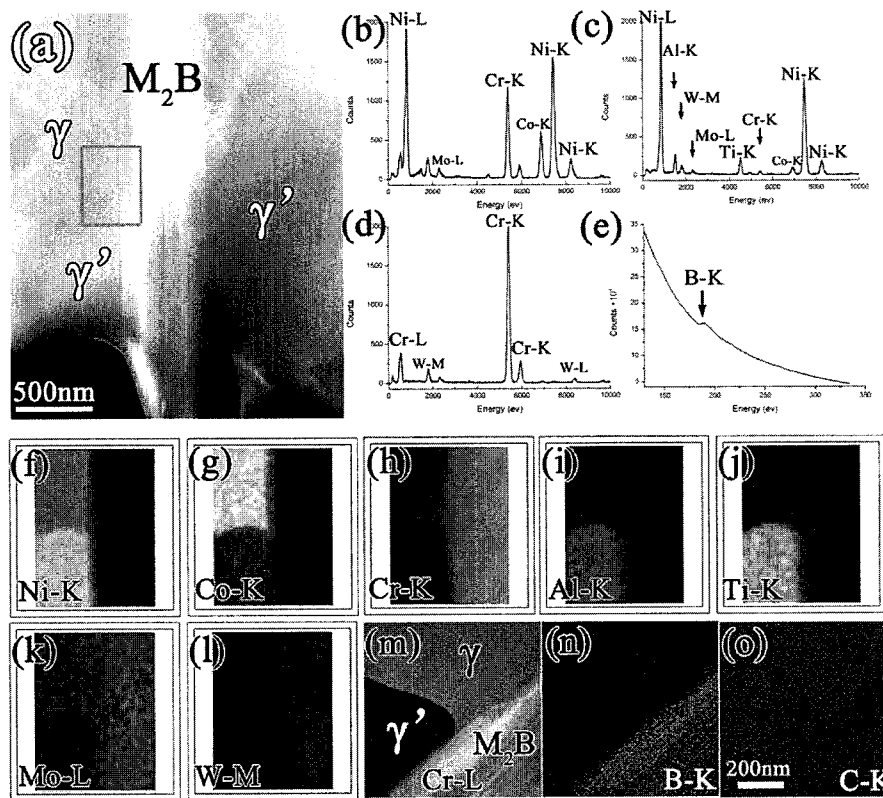


图 3-5 (a) HAADF 像显示了晶粒内析出的片状 M_2B 相; (b)-(d) 分别对应 γ , γ' 和 M_2B 相的 EDX 谱; (e) TEM 模式下 EELS 谱对应于 M_2B 相中 B 元素位于 188eV 处的吸收峰; (f)-(l) 分别为 Ni-K, Co-K, Cr-K, Al-K, Ti-K, Mo-L, W-M 的元素分布图, 与(a)中的矩形框区域相对应; (m)-(o) 分别对应于 Cr-L、B-K、C-K 的能量过滤像。

Fig. 3-5. (a) HAADF image showing a typical morphology of lath-like M_2B -type boride precipitated at grain interior. (b)–(d) STEM–EDX spectra displaying the element distribution in γ , γ' and M_2B respectively. (e) TEM–EELS spectra acquired from the M_2B phase revealing the absorption edges of B–K at 188 eV. The peaks are indicated by arrows. (f)–(l) Element distribution map of Ni–K, Co–K, Cr–K, Al–K, Ti–K, Mo–L and W–M corresponds to the rectangle area shown in (a). (m)–(o) Energy filtered TEM images corresponding to Cr–L map, B–K map and C–K map, respectively.

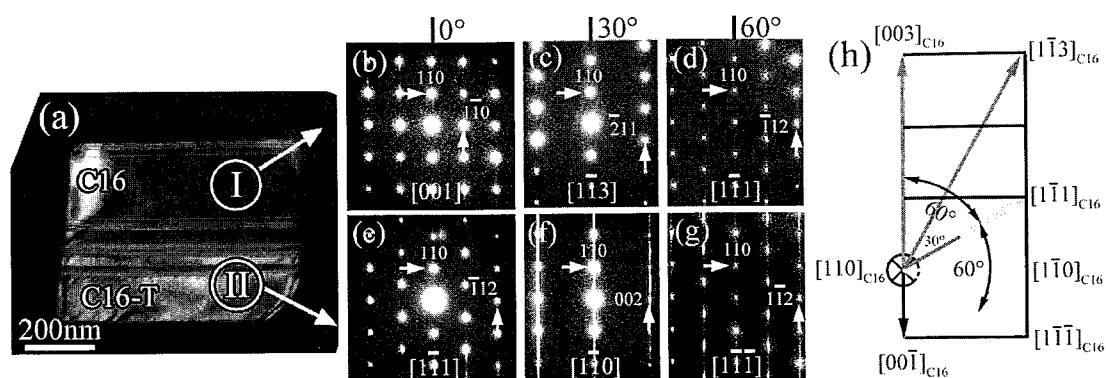


图 3-6 (a) 基体晶粒内析出 M_2B 相的暗场像，包含 I、II 两个区域；(b)-(d) EDP 对应于区域 I，可分别标定为 $[001]_{C16}$, $[1\bar{1}3]_{C16}$ 和 $[1\bar{1}1]_{C16}$ 晶带轴；(e)-(g) EDP 对应于区域 II，可分别标定为 $[1\bar{1}1]_{C16}$, $[1\bar{1}0]_{C16}$ 和 $[1\bar{1}\bar{1}]_{C16}$ 晶带轴；(h) C16 结构的 $(110)_{C16}$ 平面内几个主要方向之间相对位置的示意图。

Fig. 3-6 (a) Dark field image showing a 60° rotation twin within a M_2B grain. (b)-(d) EDPs patterns taken from area I and indexed as $[001]_{C16}$, $[1\bar{1}3]_{C16}$ and $[1\bar{1}1]_{C16}$ zone-axis, respectively. (e)-(g) EDPs obtained from area II with the same tilting condition as (b)-(d) corresponds to $[1\bar{1}1]_{C16}$, $[1\bar{1}0]_{C16}$ and $[1\bar{1}\bar{1}]_{C16}$ zone-axis, respectively. (h) Schematic illustration showing the crystallographic relationship of various orientations viewed along $[110]_{C16}$.

3.3.1.3 C16- M_2B 中 60° 旋转孪晶

图 3-6a 为基体晶粒内部析出 M_2B 硼化物的暗场像， M_2B 晶粒包含两个区域，可分别标记为 I、II。图 3-6b-d 的系列倾转 EDPs 对应于区域 I，相对应的区域 II 的 EDPs 如图 3-6e-g 所示。图中所有的衍射斑都可基于 M_2B 相的 C16 结构去标定，且都包含 $(110)_{C16}$ 斑点。也就是说，当区域 I 沿着 $[110]_{C16}$ 方向从 $[001]_{C16}$ 方向，倾转 30° 转到 $[1\bar{1}3]_{C16}$ 方向，继续倾转 30° 转到 $[1\bar{1}1]_{C16}$ 方向时，区域 II 从 $[1\bar{1}1]_{C16}$ 方向转到 $[1\bar{1}0]_{C16}$ 方向，继而转到 $[1\bar{1}\bar{1}]_{C16}$ ，所对应的倾转过程如图 3-6h 所示。据此可知， M_2B 晶粒内部的 I 和 II 区域实际上具有 60° 的旋转孪晶关系，且旋转轴为 $[110]_{C16}$ 方向。这种旋转孪晶之间的取向关系可以表示为 $[002]_{C16} // [1\bar{1}1]_{C16-T}$, $[2\bar{2}0]_{C16} // [1\bar{1}3]_{C16-T}$ 和 $[110]_{C16} // [110]_{C16-T}$ ，C16-T 表示 C16 的旋转孪晶。图 3-6f 中的拉线，是由于 C16 中的堆垛层错造成的，且层错面为 $(110)_{C16}$ 。这种 60° 旋转孪晶不同于我们常见的 180° 或者镜面对称孪晶，如将其对应衍射斑叠加到

一起, 鉴别起来将非常困难。更为重要的是, 正确的鉴别出 C16 中存在这种 60° 旋转孪晶对于后续结构解析具有非常关键的意义。

3.3.2 C16 与 C_b 结构的晶体学考虑

对于复杂结构而言, 引入多面体堆垛概念, 可以大大简化其结构分析, 如关于 TCP 相^[4, 161, 162]、 M_7C_3 ^[163-165]、 TiB ^[166-169]等体系缺陷结构分析。同样的, 虽然从点阵类型上看, C16 和 C_b 似乎属于两个完全不同的结构, 但此二者之间有密切的联系, 通过引入反四棱柱堆垛概念, 结构解析可以得到很好的简化。图 3-7a 给出了单一反四棱柱的体式图, 反四棱柱上下顶面由大小相同且互相平行但相对有 36.7° 旋转的正方形组成, 侧面由 6 个正三角形组成。对于单一反四棱柱而言, 由两种取向, 即一个 4 次轴取向(No.1 取向)和四个 2 次轴取向(No.2 取向)组成。单一反四棱柱沿 No.1 和 No.2 取向的投影如图 3-7b、c 所示。

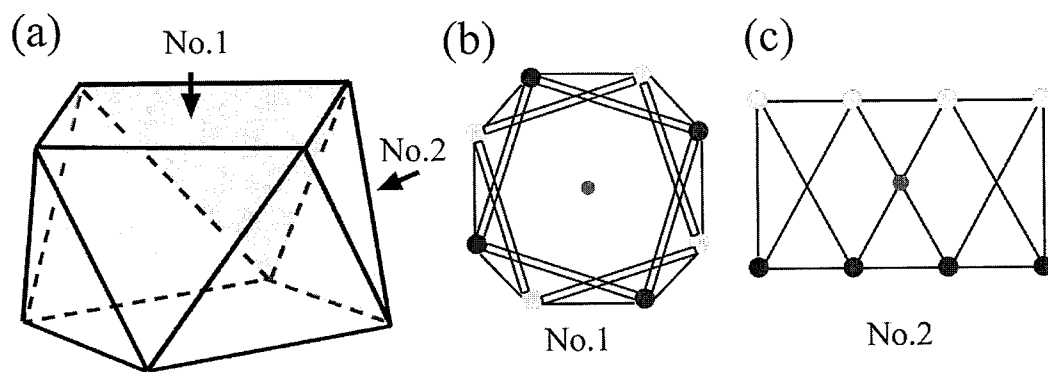


图 3-7 (a) 反四棱柱的体式图, No.1 和 No.2 分别代表 4 次轴和 2 次轴取向; (b) No.1 取向投影图; (c) No.2 取向投影图。

Fig. 3-7 (a) Pictorial diagram of square anti-prism; (b) its projection along fourfold axis and (c) twofold axis respectively.

通过引入反四棱柱, C16 结构与 C_b 结构可以统一起来, 如图 3-8 所示。图 3-8a、c 分别为 C16、 C_b 结构单胞示意图, 每个单胞内包含的多面体如阴影部分所示, 每一个反四棱柱由顶点的 8 个金属原子和中心的 B 原子构成。为更清晰的显示出反四棱柱在各自结构中的堆垛情况, 我们将 C16 结构沿 $[001]_{C16}$, C_b 结

构沿 $[011]_{C_b}$ 、 $[01\bar{1}]_{C_b}$ 投影, 如图 3-8b、d、e 所示。由图可知, C16 结构由一类反四棱柱沿 $\langle 110 \rangle_{C_{16}}$ 方向堆垛组成, 且反四棱柱的四次轴方向沿 $[001]_{C_{16}}$ 方向。而 C_b 结构有两类反四棱柱在 $[100]_{C_b}$ 方向交替堆垛组成, 且反四棱柱的四次轴方向分别为 $[011]_{C_b}$ 、 $[01\bar{1}]_{C_b}$ 方向。

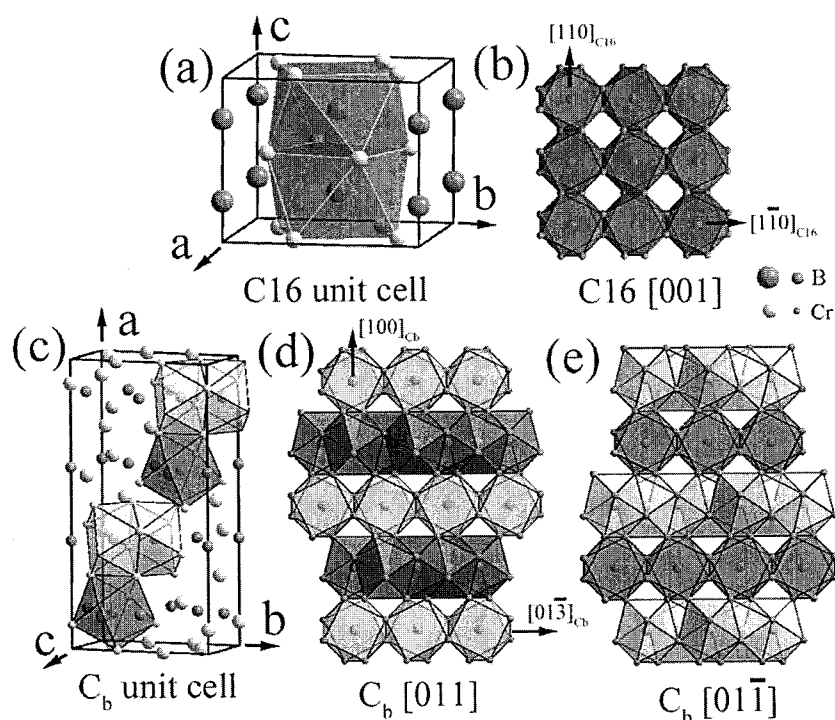


图 3-8 (a)、(c) 分别对应于原子在 C16、 C_b 单胞中的配置情况, 所包含的反四棱柱多面体如阴影部分所标示; (b) 为 C16 结构沿 $[001]_{C_{16}}$ 方向投影图, 显示出多面体堆垛情况; (e)、(f) 为 C_b 结构分别沿 $[011]_{C_b}$ 、 $[01\bar{1}]_{C_b}$ 方向投影图, 显示出两类反四棱柱在 C_b 结构中的堆垛情况。

Fig. 3-8 (a) Atomic configuration of C16 structure in which square anti-prisms are shadowed; (b) Atomic projection along $[001]_{C_{16}}$ showing the stacking sequence of square anti-prisms. (c) Atomic configuration of C_b structure in which square anti-prisms are shadowed; (d) and (e) are atomic projections from $[011]_{C_b}$ and $[01\bar{1}]_{C_b}$ directions of C_b structure, respectively. Note that the 4-fold axis of the polyhedra is along $[001]_{C_{16}}$ direction in C16 structure, while 4-fold axis along $[011]_{C_b}$ and $[01\bar{1}]_{C_b}$ in C_b structure.

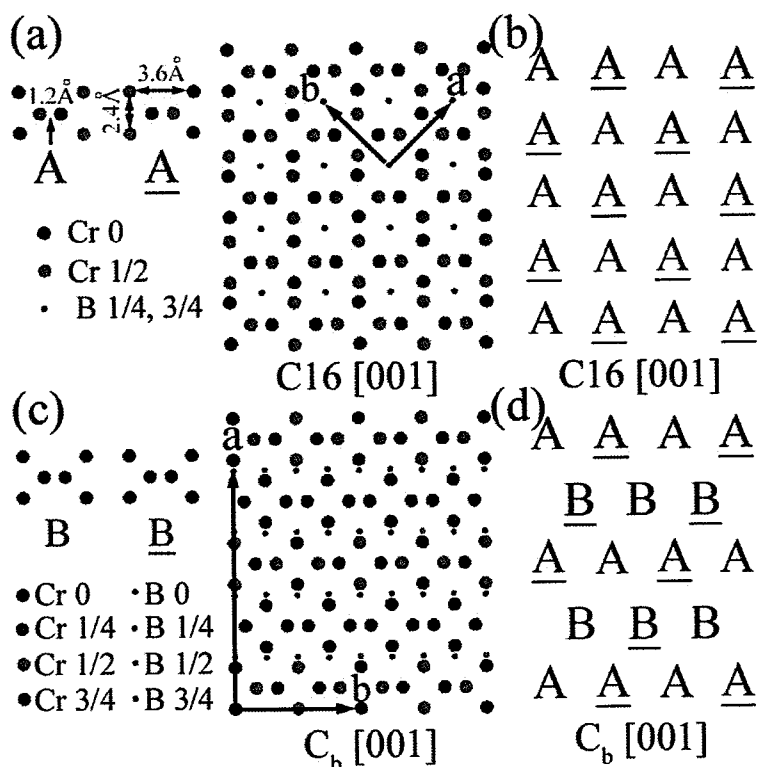


图 3-9 (a) C_{16} 结构沿 $[001]_{C_{16}}$ 方向投影图; (b) 对应 $[001]_{C_{16}}$ 投影图的简化表示; (c) C_b 结构沿 $[001]_{C_b}$ 方向投影图; (d) 对应 $[001]_{C_b}$ 投影图的简化表示。单胞矢量、原子在投影轴上的分数坐标以及结构单元(A, $\bar{A}$, B 和 $\bar{B}$)特征长度如图中所标示。

Fig. 3-9 (a) Atomic projection from $[001]_{C_{16}}$ of C_{16} and (b) the corresponding simplified description; (c) Atomic projection from $[001]_{C_b}$ of C_b and (d) the corresponding simplified description; The unit cell vectors, atomic fractional coordinates, and the characteristic projected lengths for the structure units (A, $\bar{A}$, B and $\bar{B}$) are indicated.

值得注意的是, 根据 3.3.1.1 部分的电子衍射分析, C_{16} 与 C_b 结构之间的晶格常数具有紧密联系, 也就是 $a_{C_b} = 2\sqrt{2} a_{C_{16}}$, $c_{C_{16}} = c_{C_b}$ 。基于此, 我们有理由推测, C_{16} 和 C_b 结构在各自 $[001]$ 方向上的投影图之间应该具有相似性。图 3-9a、c 分别对应于 C_{16} 和 C_b 结构的 $[001]$ 投影图, 不同颜色标记的原子对应于在投影方向上不同的分数坐标。由于 C_{16} 与 C_b 结构完全是由反四棱柱构成, 则金属原子与 B 原子之间具有对应性。因此, 一旦金属原子位置固定下来后, B 原子的位置也是固定的。为简化分析, 我们可只分析金属原子骨架。为更好的显示出二者之

间的联系,我们将定义了四个具有紧密联系的、由金属原子组成的基本结构单元 A、B、 $\underline{A}$ 、 $\underline{B}$, 结构单元 B、 $\underline{A}$ 、 $\underline{B}$ 与 A 在投影方向上分数坐标差异分别为 $1/4$, $1/2$, $3/4$ 。借助于引入的四种基本结构单元, $[001]_{C16}$ 、 $[001]_{Cb}$ 投影图可以大大的简化, 如图 3-9b、d 所示。除结构单元相似外, 更进一步分析二者的投影图, 可知 C16 结构的 $[110]_{C16}$ 、 $[1\bar{1}0]_{C16}$ 、 $[001]_{C16}$ 方向分别与 C_b 结构的 $[100]_{Cb}$ 、 $[010]_{Cb}$ 、 $[001]_{Cb}$ 具有等效性。

3.3.2.1 C16 与 C_b 中 60° 旋转孪晶

根据图 3-6 电子衍射结果, 可知 C16 结构中存在 60° 旋转孪晶, 旋转轴为 $[110]_{C16}$ 。在此孪晶关系中, $[001]_{C16}$ 与 $[1\bar{1}1]_{C16}$ 方向具有对应性。因此, 二者的投影结构图应该具有某些相似性。为了与 $[001]_{C16}$ 结构投影图对比, 我们将 C16 结构沿 $[1\bar{1}1]_{C16}$ 方向投影。有意思的是, 对于体心四方的 C16 结构而言, $\langle 111 \rangle_{C16}/2$ 是其周期平移矢量, 且 $\langle 111 \rangle_{C16}/2$ 在长度上与 $[001]_{C16}$ 相同, 如图 3-6h 所示。因此, $[1\bar{1}1]_{C16}$ 投影图中原子在投影方向上的分数坐标可以基于 $\langle 111 \rangle_{C16}/2$ 给出, 如图 3-10a 所示。由于 $\langle 111 \rangle_{C16}/2$ 在长度上与 $[001]_{C16}$ 相同, 可以借用上部分引入的基本结构单元(A、B、 $\underline{A}$ 、 $\underline{B}$)将 $[1\bar{1}1]_{C16}$ 投影图简化, 如图 3-10b 所示。而在 $[1\bar{1}1]_{C16}$ 投影图简化过程中, 结构单元 B、 $\underline{A}$ 、 $\underline{B}$ 与结构单元 A 在投影方向上差异分别为 $[1\bar{1}1]_{C16}/8$, $[1\bar{1}1]_{C16}/4$, $3 [1\bar{1}1]_{C16}/8$ 。

C16 结构与 C_b 结构都是由反四棱柱构成, 且二者结构之间具有高度相似性。基于 C16 结构中存在旋转孪晶的实验证据, 我们可以推测 C_b 结构中也应该存在 60° 旋转孪晶。根据 C16 与 C_b 结构之间方向上的等效性, C_b 的旋转轴应该为 $[100]_{Cb}$, 且 $[001]_{Cb}$ 与 $[011]_{Cb}$ 方向相对应。故而, $[001]_{Cb}$ 方向投影图与 $[011]_{Cb}$ 投影图应该具有某种相似性。为了与 $[001]_{Cb}$ 投影图对比, 我们需将 C_b 结构沿 $[011]_{Cb}$ 方向投影。需要指出的是, 对于具有面心正交点阵的 C_b 结构而言, $\langle 011 \rangle_{Cb}/2$ 是其周期平移矢量, 且 $\langle 011 \rangle_{Cb}/2$ 与 $[001]_{Cb}$ 在长度上是相同的。据此我们可以将 $[011]_{Cb}$ 方向投影图中原子沿投影方向的分数坐标相对于 $\langle 011 \rangle_{Cb}/2$ 给出, 如图 3-10c 所示。由于 $[011]_{Cb}/2$ 、 $[001]_{C16}$ 、 $[001]_{Cb}$ 长度上是相同的, 故可以借用基本结构单元(A、

B、A、B)将 $[011]_{C_b}$ 投影图简化, 如图 3-10d 所示。而在 $[011]_{C_b}$ 投影图简化表示中, 结构单元B、A、B与A在投影方向上差异分别为 $[011]_{C_b}/8$, $[011]_{C_b}/4$, $3[011]_{C_b}/8$ 。

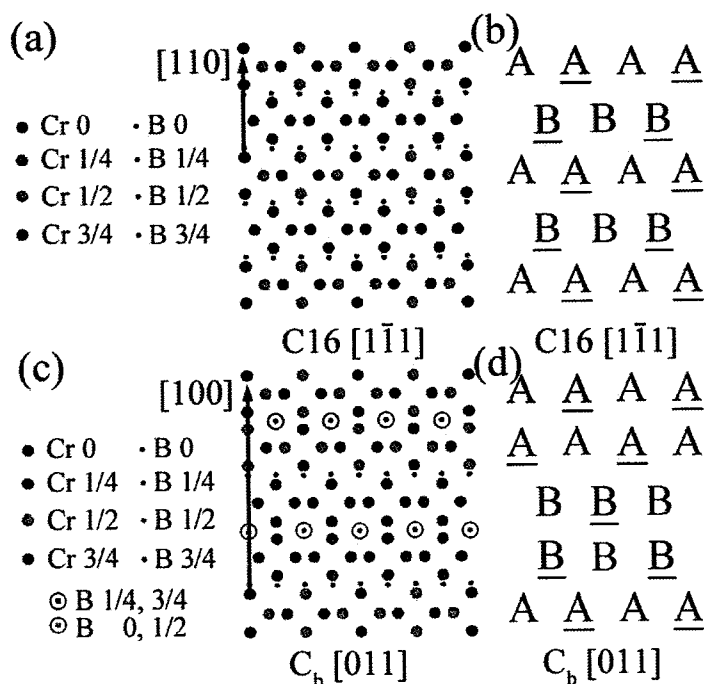


图 3-10 (a) C_{16} 结构沿 $[1\bar{1}1]_{C_{16}}$ 方向投影图; (b) 对应 $[1\bar{1}1]_{C_{16}}$ 投影图的简化标示;
 (c) C_b 结构沿 $[011]_{C_b}$ 方向投影图; (d)对应 $[011]_{C_b}$ 投影图的简化标示。原子沿投影方向的分数坐标, 对于 C_{16} 结构是基于 $[1\bar{1}1]_{C_{16}}/2$ 给出的, 对于 C_b 结构是基于 $[011]_{C_b}/2$ 给出的。

Fig. 3-10 (a) Atomic projections along $[1\bar{1}1]_{C_{16}}$ of C16; (b) Simplified descriptions showing the stacking sequence of structural units in C16 along $[1\bar{1}1]_{C_{16}}$ of C16. (c) Atomic projections along $[011]_{C_b}$ of C_b ; (d) Simplified descriptions showing the stacking sequence of structural units in C_b along $[011]_{C_b}$. Note that the atom fraction coordinates along the projected directions given here are based on $[1\bar{1}1]_{C_{16}}/2$ for C16 structure and $[011]_{C_b}/2$ for C_b structure.

需要指出的是, 对比图 3-9c、d 和图 3-10c、d 可以发现 $[1\bar{1}1]_{C_{16}}$ 与 $[001]_{C_b}$ 投影图之间具有高度相似性, 这种在投影轴上的微小区别在 HRTEM 像是反应不出来的, 因为 HRTEM 像为投影图, 丢失了投影轴高度上的信息。而这种 $[1\bar{1}1]_{C_{16}}$ 、

$[001]_{C_b}$ 之间相似性会对后期实验结果分析造成迷惑,唯一的解决办法即是倾转晶粒到另一晶带轴,通过系列倾转去确定。

3.3.2.2 C16 与 C_b 结构的共生

根据图 3-9 所给出的 $[001]_{C16}$ 与 $[001]_{C_b}$ 投影图及其简化标示,可知, C16 与 C_b 结构在 $[001]$ 投影方向上具有相似性,而这种结构相似性是二者共生在一起的根本原因。我们将此种共生定义为基本模式共生,所具有的晶体学取向关系为 $[001]_{C16}/[001]_{C_b}$, $[1\bar{1}0]_{C16}/[010]_{C_b}$, $[220]_{C16}/[100]_{C_b}$ 。同时, 3-10 所示的 $[1\bar{1}1]_{C16}$ 、 $[011]_{C_b}$ 投影图及其简化标示与 $[001]_{C16}$ 与 $[001]_{C_b}$ 也具有相似性。因此, C16 (C_b) 结构可以与 C_b (C16)的 60° 旋转孪晶 C_b -T (C16-T)共生到一起,我们称这种共生模式为孪晶模式相关的共生,所具有的取向关系可以描述为 $[002]_{C16}/[011]_{C_b}$, $[2\bar{2}0]_{C16}/[01\bar{3}]_{C_b}$, $[220]_{C16}/[100]_{C_b}$ 或者 $[1\bar{1}1]_{C16}/[002]_{C_b}$, $[1\bar{1}\bar{3}]_{C16}/[020]_{C_b}$, $[220]_{C16}/[100]_{C_b}$ 。

根据以上分析可知,张等人^[113]观察的 C16 与 C_b 共生的取向关系与 Goldfarb 等人^[112]预测的不一致的根本原因在于 C16 或 C_b 中存在着 60° 旋转孪晶。Goldfarb 等人预测的为两结构之间的正常共生模式,而张等人实验确定的是 C16 与 C_b 结构的孪晶相关模式共生。

3.3.2.3 C16 与 C_b 中的堆垛层错

事实上, C16、 C_b 中的旋转孪晶并不破坏其结构内部的反四棱柱多面体,所以根据图 3-9、图 3-10 所给出的 $[001]_{C16}$ 、 $[001]_{C_b}$ 、 $[1\bar{1}1]_{C16}$ 和 $[011]_{C_b}$ 的投影图及其简化表示中所显示出的基本结构单元之间的排列方式,我们可以在 C16 和 C_b 结构中引入单一层错,且层错核心处的反四棱柱仍然得到保持。带单一层错的 C16、 C_b 结构在 $[001]_{C16}$ 、 $[001]_{C_b}$ 投影结构如图 3-11a、c 所示。借助于引入的基本结构单元(A、B、 $\underline{A}$ 、 $\underline{B}$),图 3-11a、c 所示的缺陷结构可以简化,分别如 3-11b, d 所示。根据结构单元之间的内在联系,我们可以很容易的确定出 C16 结构的层错面为 $(110)_{C16}$,层错位移矢量为 $[1\bar{1}1]_{C16}/4$, C_b 结构的层错面为 $(100)_{C_b}$,层错位移矢量为 $[011]_{C_b}/4$ 。进一步分析,可知在 C_b 结构中引入单一层错,产生了局部

的新多型体结构，标记为 N1 结构。关于 N1 结构的详细介绍将在下一小节中给出。

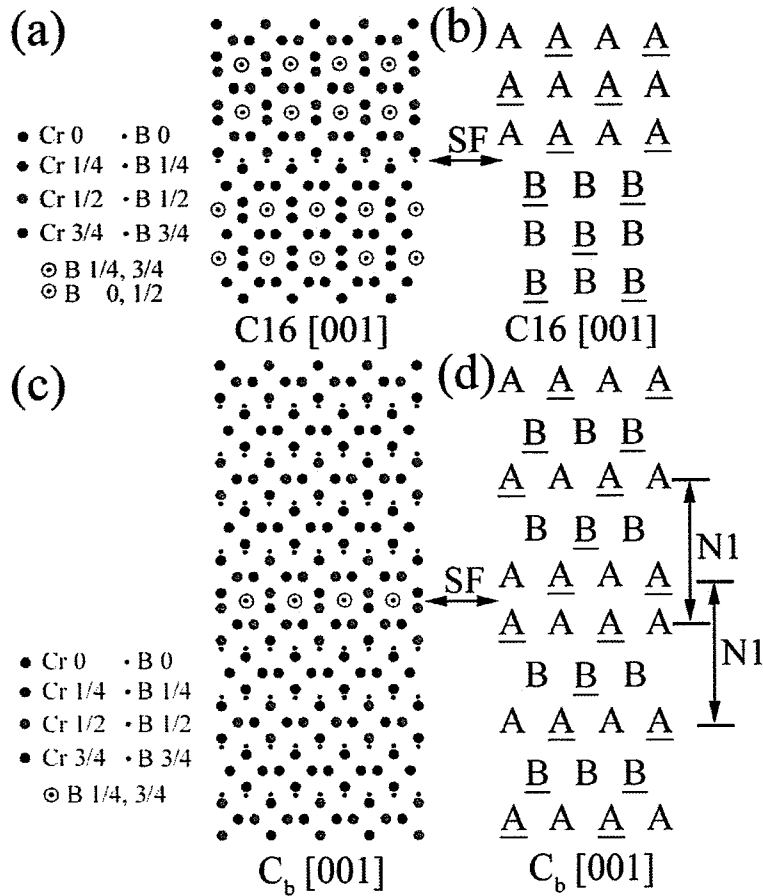


图 3-11 (a) 带一个层错的 C16 结构沿 $[001]_{C16}$ 方向的投影图；(b) $[001]_{C16}$ 投影图对应的简化表示；(c) 带一个层错的 C_b 结构沿 $[001]_{C_b}$ 方向的投影图；(d) $[001]_{C_b}$ 投影图的简化表示。层错位置、原子沿投影方向上的分数坐标如图中所标示。在 C_b 结构中引入层错，形成了一个新的多型体结构 N1，也在图(d)中所标示出。

Fig. 3-11 Structural projection along [001] direction of (a) C16 structure and (b) C_b structure with single stacking fault included. It is shown that a new order structure (referred as N1) as indicated by vertical arrows form in the faulted C_b structure. The stacking faulted layers are indicated by horizontal arrows.

对于 M_2B 晶粒内大量层错的产生原因，相对于 Goldfarb 等人^[112]提出的相变观点，我们更倾向于认为根本原因在于 M_2B 结构内部反四棱柱的守恒性。即虽

然 M_2B 结构内产生了大量层错，但以 B 原子为中心的反四棱柱并没有被破坏，这样 B 原子的局部配位环境并没有改变，这也意味着由于层错造成能量上的波动应该是非常低的，故而可以在 M_2B 晶粒生长过程中大量产生。

3.3.2.4 基于 C_{16} 与 C_b 结构衍生出的多型体

由图 3-8 可知， C_{16} 结构有且仅有一组反四棱柱构成，且反四棱柱四次轴方向为 $[001]_{C_{16}}$ 方向，沿 $\langle 110 \rangle_{C_{16}}$ 方向堆垛；而 C_b 结构有两组反四棱柱交叉构成，且反四棱柱四次轴方向分别为 $[011]_{C_b}$ 、 $[0\bar{1}\bar{1}]_{C_b}$ 方向，堆垛方向为 $[100]_{C_b}$ 。由于 $[001]_{C_{16}}$ 与 $[001]_{C_b}$ 、 $\langle 110 \rangle_{C_{16}}$ 与 $[100]_{C_b}$ 方向具有等效性，我们可以基于 C_b 点阵推断出一个可能存在的新多型体结构标记为 N1，N1 有三组反四棱柱交叉组成，反四棱柱四次轴方向分别为 $[001]_{C_b}$ 、 $[011]_{C_b}$ 、 $[0\bar{1}\bar{1}]_{C_b}$ ，堆垛方向为 $[100]_{C_b}$ 方向。由于 $[001]_{C_b}$ 、 $[011]_{C_b}$ 、 $[0\bar{1}\bar{1}]_{C_b}$ 、 $[0\bar{1}\bar{1}]_{C_b}$ 组成一闭合的 180° 直线，故反四棱柱的四次轴取向只能有 $[001]_{C_b}$ 、 $[011]_{C_b}$ 、 $[0\bar{1}\bar{1}]_{C_b}$ 这三种取向。N1 点阵可以用基于 C_b 结构的正交点阵去描述，具体为 $\mathbf{a}_{N1}=3\mathbf{a}_{C_b}/4$ ， $\mathbf{b}_{N1}=\mathbf{b}_{C_b}$ ， $\mathbf{c}_{N1}=\mathbf{c}_{C_b}$ 。 $[001]_{N1}$ 方向的投影图及其简化表示如图 3-12a、b 所示。

对于 C_{16} 结构，我们可以基于 C_b 结构将其改写为正交点阵形式， $\mathbf{a}_{C_{16}}'=[110]_{C_{16}}=\mathbf{a}_{C_b}/2$ ， $\mathbf{b}_{C_{16}}'=[1\bar{1}0]_{C_{16}}=\mathbf{b}_{C_b}$ ， $\mathbf{c}_{C_{16}}'=\mathbf{c}_{C_b}$ 。考虑到反四棱柱四次轴方向 $[001]_{C_b}$ 、 $[011]_{C_b}$ 、 $[0\bar{1}\bar{1}]_{C_b}$ 之间有序的排序组合，可以形成更复杂的多型体结构。基于 C_b 结构，所有的这些多型体结构可以用一个统一的正交点阵描述为 $\mathbf{a}=n*\mathbf{a}_{C_b}/4$ ， $\mathbf{b}=\mathbf{b}_{C_b}$ ， $\mathbf{c}=\mathbf{c}_{C_b}$ ， n 为多型体周期数，且只能为某些正整数，如 $n=2$ 时对应 C_{16} 结构， $n=3$ 时对应于 N1 结构， $n=4$ 时对应于 C_b 结构。当 n 数值较大时，即使同一周期数，也会有多种堆垛方式。为了与 N1 结构对比，特别的给出了周期数为 6 时，其中的一种多型体结构，标记为 N2，其 $[001]_{N2}$ 方向的投影图及其简化表示如图 3-12c、d 所示。分别对比图 3-12 中 a 与 c，b 与 d，可知，这两种结构在 $[001]$ 投影方向上及其相似，仅仅在投影方向上有高度差异，而这种相似性在 HRTEM 像上也无法区分，因为 HRTEM 像是投影像，损失了在投影轴方向上的高度信息。

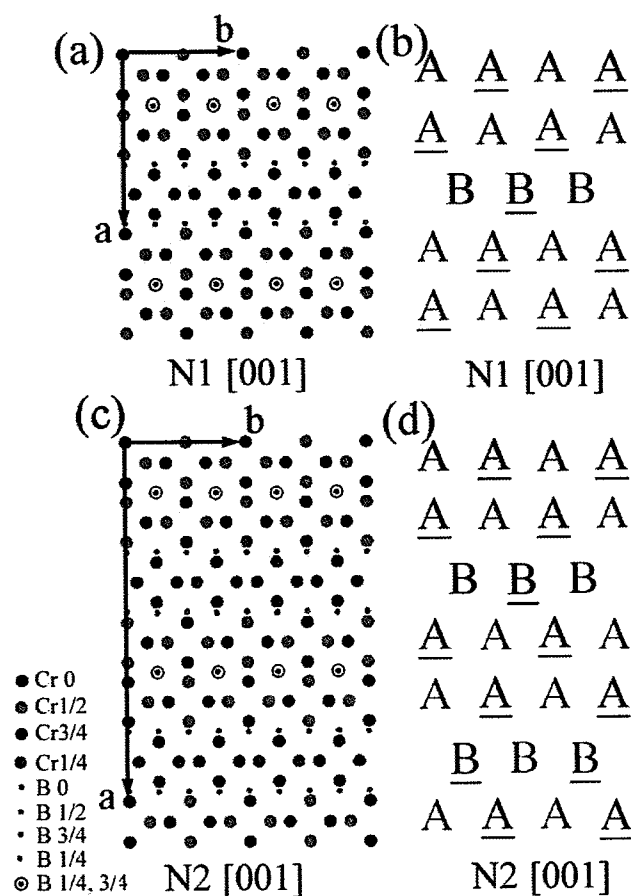


图 3-12 (a) N1 结构沿 $[001]_{N1}$ 方向投影图; (b)对应 $[001]_{N1}$ 投影图的简化表示; (c) N2 结构沿 $[001]_{N2}$ 方向投影图; (d)对应的 $[001]_{N2}$ 投影图的简化表示。N1、N2 结构是基于正交点阵给出的, 对应的点阵矢量 $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 如图所标示。

Fig. 3-12 Structure projection (a) and the corresponding simplified description (b) for N1 structure along $[001]_{N1}$ direction; Structure projection (c) and the corresponding simplified description (d) for N2 structure along $[001]_{N2}$ direction. The newly formed structures caused by ordered stacking of structure units A , $\underline{A}$, B , $\underline{B}$ are demonstrated. The atomic fractional coordinates and the lattice vectors of $\mathbf{a}$ and $\mathbf{b}$ were written in the orthorhombic form for both N1 and N2 structures.

而对于 N1、N2 结构而言, 其真实的点阵、原子占位及空间群等晶体学信息如表 3-3 所示。对于标记的 N1 结构, 其本质上与 Mg_2Ni (Strukturbericht 符号位 C_a) 的原子占位、空间群是相同的, 仅仅是化学成分和点阵常数上有差异。Gingl

等人^[170]虽然指出了 Al_2Cu (C16)、 Mg_2Cu (C_b)、 Mg_2Ni (C_a)之间有紧密联系, 但并未进行深入讨论。

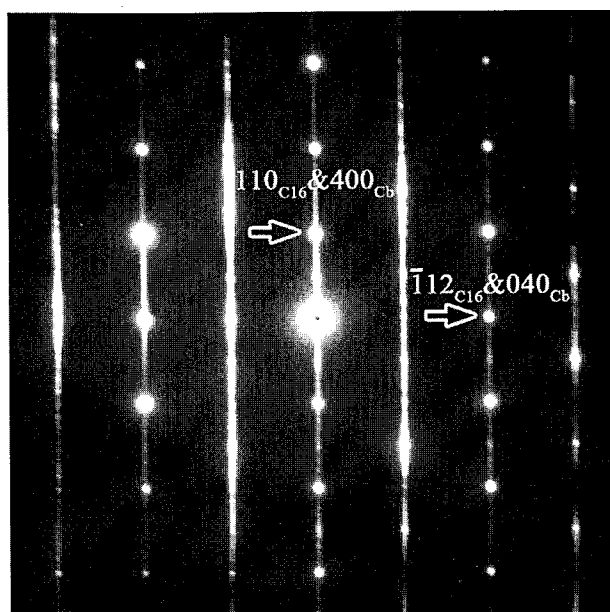
表 3-3 N1、N2 真实的结构类型、空间群信息、点阵常数、Wyckoff 位置和原子的分数坐标信息。

Table 3-3 Structure type, space group, lattice parameters, Wyckoff positions and fractional atom coordinates for N1、N2 structure.

Structure	Space group	Unit cell (nm)	Atom	Fractional coordinates		
Cr₂B	P6 ₂ 22	a=0.423	Cr (6f)	0.500	0.000	0.390
(N1 or Ca)	(no. 180)	c=1.095	Cr (6j)	0.166	0.332	0.500
			B (3a)	0.000	0.000	0.333
			B (3c)	0.500	0.500	0.500
Cr₂B	C2/m	a=0.423	Cr (8i)	0.168	0.833	0.665
(N2)	(no. 12)	b=2.186	Cr (4g)	0.500	0.788	0.000
		c=0.421	Cr (4g)	0.500	0.889	0.000
		$\beta=60.4^\circ$	Cr (4h)	0.000	0.945	0.500
			Cr (4i)	0.333	0.000	0.833
			B (4g)	0.500	0.416	0.000
			B (4h)	0.000	0.250	0.500
			B (4h)	0.000	0.417	0.500

3.3.3 原子尺度的结构观察

由于 M_2B 相晶粒内部往往包含着大量的堆垛层错, 其衍射具有高度拉线特征, 如图 3-13 所示。而想通过这种衍射特征去分析晶粒内部的精细结构是非常困难和不准确的。这时, 我们需要到更高的尺度, 也就是利用 HRTEM 像直接对 M_2B 相内各式各样的微结构特征直接成像。

图 3-13 高度层错的 M_2B 晶粒的电子衍射Fig. 3-13 EDPs acquired from highly faulted M_2B grain.3.3.3.1 $C16-M_2B$ 中的堆垛层错

为了更完整的确定层错的位移矢量, 我们需要找到两个相互垂直且保证层错面处于 edge-on 配置的方向, 去成 HRTEM 像。图 3-14a-b 分别对应于 $C16$ 结构的 $[001]_{C16}$ 、 $[1\bar{1}0]_{C16}$ 晶带轴的 HRTEM 像, 箭头处所标示出层错面具有 edge-on 配置, 层错面可确定为 $(110)_{C16}$ 面。根据图 3-14a, 对于 $C16$ 结构的层错, 在 $[001]_{C16}$ 方向可见的位移矢量分量为 $[1\bar{1}0]_{C16}/4$ 。而根据图 3-14b, 在 $[1\bar{1}0]_{C16}$ 方向可见的位移矢量分量为 $[001]_{C16}/4$ 。由于 $[001]_{C16}$ 方向与 $[1\bar{1}0]_{C16}$ 方向是相互垂直的, 故 $C16$ 结构中层错的完整位移矢量为 $[1\bar{1}1]_{C16}/4$ 。实验上确定的 $C16$ 结构中层错面与位移矢量与 3.3.2.3 节晶体学考虑部分是一致的。至于层错面处的原子排列如图 3-11a 所示。

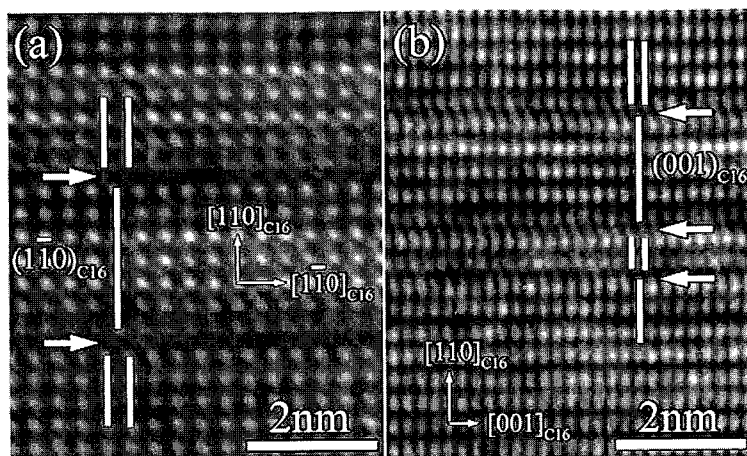


图 3-14 带有层错的 C16 结构沿(a) $[001]_{C16}$ (b) $[1\bar{1}0]_{C16}$ 方向的 HRTEM 图。层错位置如箭头处所示，(a)、(b)中的竖直线分别代表 $(110)_{C16}$ 、 $(001)_{C16}$ 面。

Fig. 3-14 (a) $[001]_{C16}$ and (b) $[1\bar{1}0]_{C16}$ HRTEM images of a C16 structure with stacking faults indicated by arrows. The vertical lines in (a) and (b) correspond to $(1\bar{1}0)_{C16}$ and $(001)_{C16}$ planes, respectively.

3.3.3.2 C_b - M_2B 中的 60° 旋转孪晶及堆垛层错

图 3-15a、b 是从高度缺陷晶粒上获取的对应于同一位置但不同倾转角的微区 HRTEM 像，图中包含两个区域标记为 I、II。图 3-15a 中的 I 区可以唯一确定为 C_b 结构的 $[013]_{C_b}$ 晶带轴，而 II 区比较复杂，其可对应 C_b 结构的 $[010]_{C_b}$ 晶带轴，也可对应 C16 结构的 $[1\bar{1}3]_{C16}$ 晶带轴，因为以上两个晶带轴的衍射斑分布是相同的，如图 3-15d、e 所示。对于以上不可区分性，倾转到另一晶带轴是唯一解决办法。当沿着 $[100]_{C_b}$ 方向倾转 30° 时，我们获取了图 3-15b 的 HRTEM 图。由于图 3-15b 中的 II 区域可以唯一确定为 C_b 结构的 $[01\bar{1}]_{C_b}$ 晶带轴，所以图 3-15a 中的 II 区域对应为 C_b 结构的 $[010]_{C_b}$ 晶带轴。图 3-15e 显示了 C_b 结构在 $(100)_{C_b}$ 面上，几个重要方向的相对配置。据此可知，当区域 I 沿着 $[100]_{C_b}$ 方向从 $[013]_{C_b}$ 晶带轴倾转 30° 转到 $[011]_{C_b}$ 方向时，区域 II 从 $[010]_{C_b}$ 方向转到了 $[01\bar{1}]_{C_b}$ 方向。因此，区域 I、II 本质上是对应于 C_b 结构中的 60° 旋转孪晶关系，旋转轴为 $[100]_{C_b}$ 方向，而这与 3.3.2.1 节中的晶体学考虑结果是一致的。

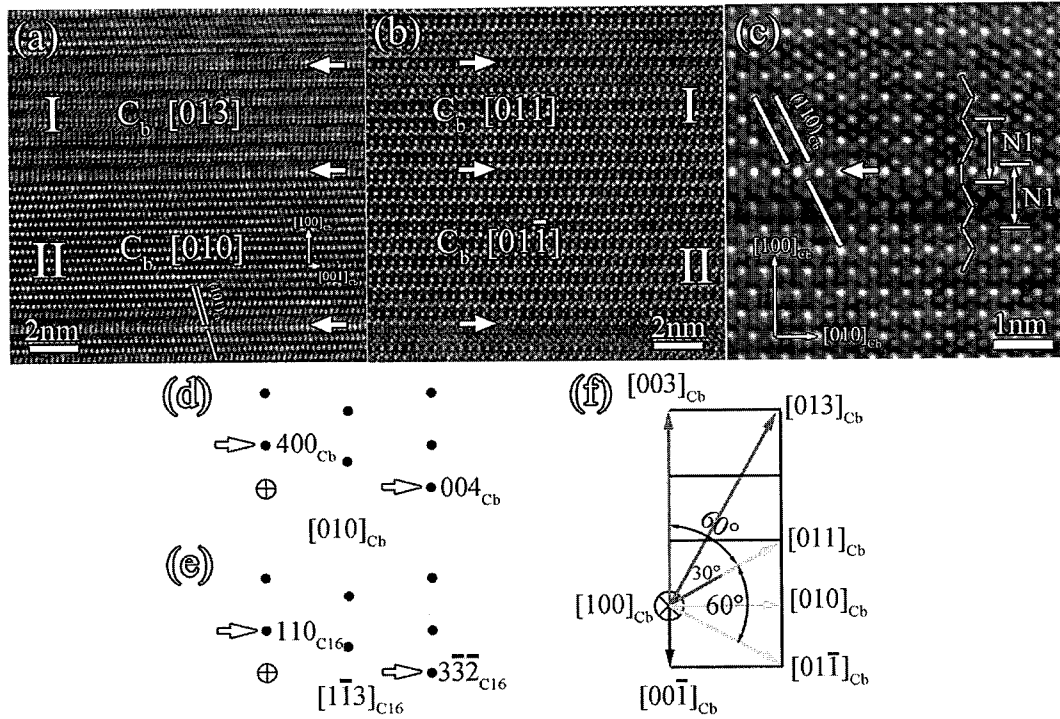


图 3-15 (a)与(b)为同一位置、不同倾转角下的 C_b 结构的 HRTEM 图, 箭头标记突出所包含的两个微区 I、II; (c) 带有层错的 C_b 结构沿 $[001]_{Cb}$ 方向的 HRTEM 图; (d)和(e)分别为 $[010]_{Cb}$ 、 $[1\bar{1}3]_{C16}$ 晶带轴电子衍射斑的示意图; (f) C_b 结构 $(100)_{Cb}$ 面内几个重要方向相对分布的示意图。

Fig. 3-15 (a) HRTEM image taken along the $[013]_{Cb}$ direction showing details of a 60° rotation twin in the C_b structure. The lower part of the image corresponds to its twin form. (b) $\langle 011 \rangle_{Cb}$ lattice image taken from the same area as in (a) but with a 30° tilting angle along the $[100]_{Cb}$ direction. (c) $[001]_{Cb}$ HRTEM image of C_b structure with stacking faults indicated by the arrow.

The oblique lines in (a) and (c) correspond to $(101)_{Cb}$ and $(110)_{Cb}$ planes of C_b structure, respectively. (d)–(e) A quarter of the simulated diffraction pattern of $[010]_{Cb}$ and $[1\bar{1}3]_{C16}$ zone-axes. Transmitted spot is highlighted with a circled cross. (f) Schematic displaying the zone-axis alternation during tilting along the $[100]_{Cb}$ direction for C_b structure.

同时, 图 3-15a 中包含一层错, 已用斜线突出, 层错面可确定为 $(100)_{Cb}$ 面。在 $[010]_{Cb}$ 方向上, 该层错可见的位移矢量分量为 $[001]_{Cb}/4$ 。图 3-15c 为包含层错的 C_b 结构沿 $[001]_{Cb}$ 的 HRTEM 像, 在此方向上可见的位移矢量分量为 $[010]_{Cb}/4$ 。

由于 $[010]_{C_b}$ 方向与 $[001]_{C_b}$ 方向是相互垂直的，故对于 C_b 结构中层错而言，完整的位移矢量为 $[011]_{C_b}/4$ 。实验上确定的 C_b 结构中层错面与位移矢量与3.3.2.3节晶体学考虑部分是一致的。特别的，如图3-15c中所标示， C_b 结构中由于层错产生了局部有序的新多型体结构N1，层错面处的原子位置及新产生的N1结构原子配置如图3-11c、图3-12a所示。

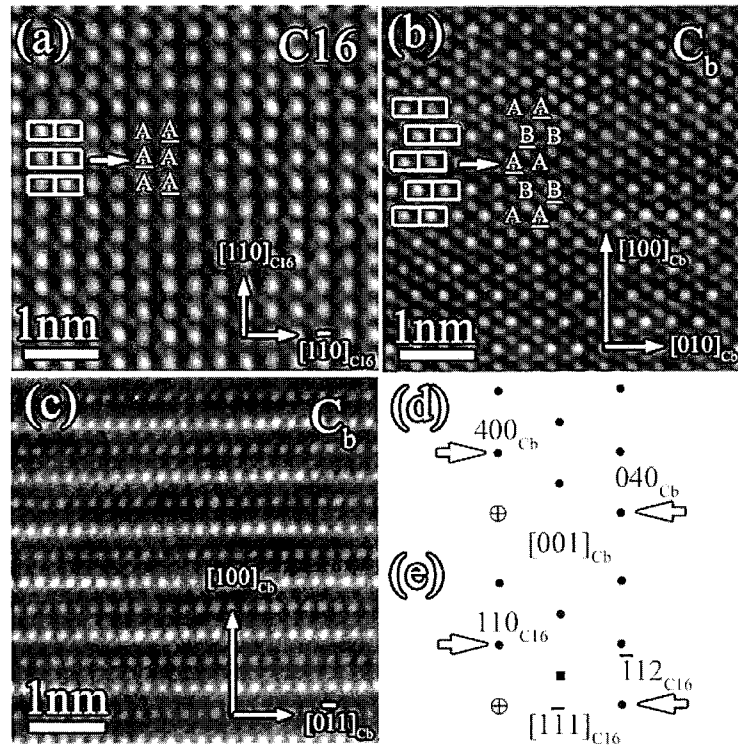


图 3-16 (a) $[001]_{C16}$ (b) $[001]_{C_b}$ (c) $[013]_{C_b}$ HRTEM 图显示出 C16 与 C_b 结构之间的正常模式的共生。图(a)、(b)对应同一 M_2B 晶粒的两端，(b)、(c)对应同一位置，但倾转角不同。(d)和(e)分别对应于 $[001]_{C_b}$ 、 $[1\bar{1}1]_{C16}$ 晶带轴电子衍射斑示意图。

Fig. 3-16. HRTEM images obtained from different areas of one single grain with the same tilting angle corresponding to (a) $[001]_{C16}$ and (b) $[001]_{C_b}$ directions, showing the normal intergrowth of C16 and C_b structure. (c) $[013]_{C_b}$ lattice image taken from same the area as (b) but with 30° tilting angle along the $[110]_{C16}$ direction. The superposed letters (A, A, B and B) represent the stacking sequences of the structure units. (d)–(e) A quarter of the simulated diffraction pattern of $[001]_{C_b}$ and $[1\bar{1}1]_{C16}$ zone-axes. Transmitted spot is highlighted with a circled cross. The solid square represents double diffractions resulting from dynamic effects.

3.3.3.3 C16-与 C_b - M_2B 结构之间的共生

图 3-16 中的 HRTEM 像取自于同一 M_2B 晶粒，由于晶粒尺度较大，无法获取包含两端的高分辨率像。图 3-16a、b 对应同一晶粒的两端，图 3-16b、c 对应于同一端，但相对倾转角不同。图 3-16a 可以唯一标定为 C16 结构的 $[001]_{C16}$ 晶带轴，而图 3-16b 比较复杂，可标定为 C16 结构的 $[1\bar{1}1]_{C16}$ 方向或者 C_b 结构的 $[001]_{C_b}$ 方向，因为如图 3-16d、e 所示，以上两个晶带轴的电子衍射斑分布是相同的。对于这种不可区分性，倾转到另一晶带轴是唯一的解决办法。当沿着 $[110]_{C16}$ 方向倾转 30° 时，得到了图 3-16c 图像。由于图 3-16c 可以唯一确定为 C_b 结构的 $[013]_{C_b}$ 方向，所以图 3-16b 对应为 $[001]_{C_b}$ 方向。由此可确定，C16 与 C_b 结构之间正常模式的共生，这种共生模式的取向关系与 3.3.2.2 小节部分的晶体学考虑结构是一致的。

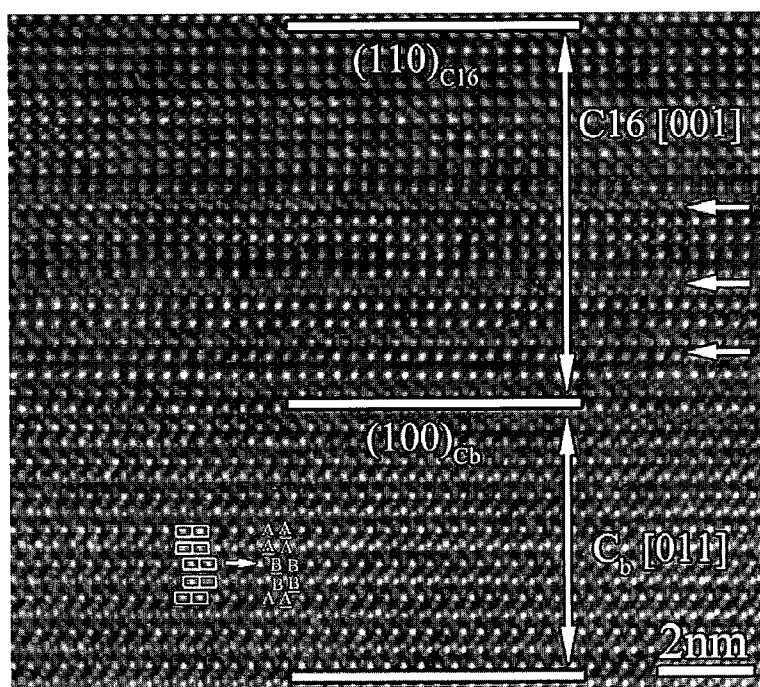


图 3-17 HRTEM 图显示出 C16 与 C_b 结构之间的孪晶相关模式的共生。图中上、下两部分区域分别对应 $[001]_{C16}$ 、 $[011]_{C_b}$ 方向。

Fig. 3-17 HRTEM image showing the twin-related intergrowth of C16 and C_b structures. Stacking faults in C16 structure are denoted by arrows. The upper and lower part of the image corresponds to $[001]_{C16}$ and $[011]_{C_b}$ direction, respectively.

图 3-17 的 HRTEM 像中包含两个相对比较完整区域，图像上下两部分分别对应于 C16 结构的 $[001]_{C16}$ 和 C_b 结构的 $[011]_{C_b}$ 。据此可确定 C16 与 C_b 结构之间孪晶相关模式的共生。而这种共生模式的取向关系与 3.3.2.2 小节的晶体学考虑结果是一致的。

同时，由于实验用透射电镜的分辨率限制，我们不可能在 HRTEM 图像中找到基本结构单元(A、B、 $\bar{A}$ 、 $\bar{B}$)中每一个金属原子。但是我们可以从 HRTEM 像中确定出基本结构单元之间的堆垛顺序，与图 3-9b、d 中 $[001]_{C16}$ 、 $[001]_{C_b}$ 投影图简化表示相对应的堆垛顺序分别在图 3-16a、b 中插图中标示出。对应于图 3-10d 的 C_b 结构的 $[011]_{C_b}$ 投影图中的堆垛顺序在图 3-17 中插图中标示出。

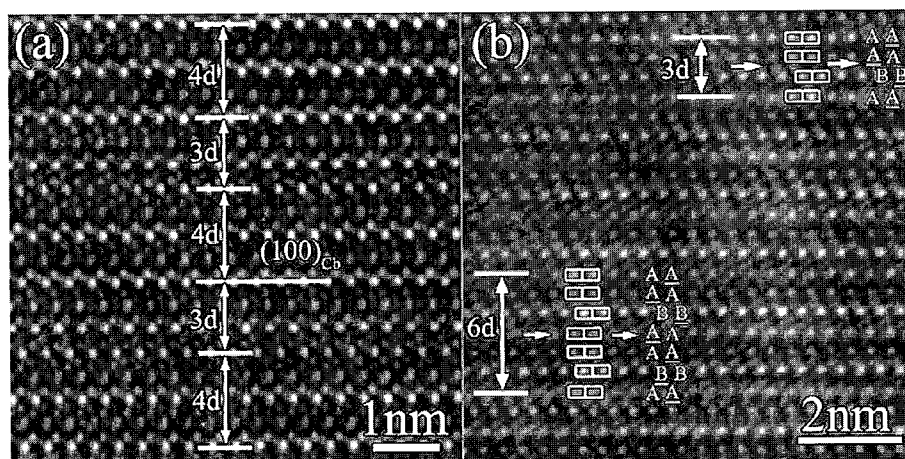


图 3-18 (a) $[011]_{C_b}$ 方向 HRTEM 图显示出不同多型体结构之间的共生，基本周期 d 为 0.37nm; (b) 有序堆垛衍生出新的多型体结构，堆垛周期为 $3d$ 或 $6d$ 。

Fig. 3-18 (a) HRTEM image viewed along $[011]_{C_b}$ showing the intergrowth of various structures with different periodicities stacking along $[100]_{C_b}$ direction. The basic distance d equals to 0.37nm.

(b) Repeated stacking faults in (100) plane resulting in new local structure with periodicity of $3d$ or $6d$.

3.3.3.4 M_2B 相中多型体结构

如图 3-2 明场像中所显示的， M_2B 相晶粒内部包含大量堆垛层错，当这种层错有序堆垛时就会产生新的多型体结构。由于 M_2B 相中所有的结构变体的晶格常数可以统一为 $a=(n \cdot 0.37) \text{ nm}$ ， $b=0.74 \text{ nm}$ ， $c=0.43 \text{ nm}$ ， n 为某些整数。在此部

分分析中, 我们引入了一个基本周期 d , 其对应间距为 0.37 nm。图 3-18a 对应于 C_b 结构沿 $[011]_{C_b}$ 方向投影的一个微小区域, 可以看出 3d 结构与 4d 结构之间的共生, 4d 周期对应于 C_b 结构, 3d 周期对应于 N1 结构或者 N2 结构的局部片段。图 3-18b 给出了较大区域的周期为 3d 或 6d 的结构变体。与图 3-12b、d 中所给出的简化表示相对应, $[001]_{N1}$ 、 $[001]_{N2}$ 投影图中所显示的堆垛顺序分别在图 3-18b 的右上角、左下角标示出。

3.4 小结

基于以上实验结果和分析, 本章的主要结论如下:

1. 含 B 高温合金, 长期时效后, 基体的晶粒内部析出大量的 M_2B 型硼化物。 M_2B 相主要由两个结构变体构成, 一个变体为 C16 结构, 另一个变体为 C_b 结构。部分的 M_2B 晶粒为单一的 C16 或 C_b 结构, 另一部分的晶粒同时包含着 C16 和 C_b 两种结构变体。
2. M_2B 晶粒内部往往包含着大量的堆垛层错。C16 结构的层错面为 $(110)_{C16}$, 层错的位移矢量为 $[1\bar{1}1]_{C16}/4$; C_b 结构的层错面为 $(100)_{C_b}$, 层错的位移矢量为 $[011]_{C_b}/4$ 。
3. 在 C16-和 C_b - M_2B 结构变体中, 都存在 60° 旋转孪晶。对于 C16 结构而言, 旋转轴为 $[110]_{C16}$, 孪晶之间取向关系可以表示为 $[002]_{C16}/[1\bar{1}1]_{C16-T}$, $[2\bar{2}0]_{C16}/[1\bar{1}\bar{3}]_{C16-T}$, $[110]_{C16}/[110]_{C16-T}$; 对于 C_b 结构而言, 旋转轴为 $[100]_{C_b}$, 孪晶之间取向关系可以表示为 $[002]_{C_b}/[011]_{C_b-T}$, $[020]_{C_b}/[01\bar{3}]_{C_b-T}$, $[100]_{C_b}/[100]_{C_b-T}$ 。
4. 对于 M_2B 相而言, C16 和 C_b 两种结构变体可以共生在一起, 存在两种共生模式, 即正常模式共生和孪晶相关模式共生。对于正常共生模式而言, 取向关系可以表示为 $[001]_{C16}/[001]_{C_b}$, $[1\bar{1}0]_{C16}/[010]_{C_b}$, $[220]_{C16}/[100]_{C_b}$; 对于孪晶相关共生模式而言, 取向关系可以表示为 $[002]_{C16}/[011]_{C_b}$, $[2\bar{2}0]_{C16}/[01\bar{3}]_{C_b}$, $[220]_{C16}/[100]_{C_b}$ 或者 $[1\bar{1}1]_{C16}/[002]_{C_b}$, $[1\bar{1}\bar{3}]_{C16}/[020]_{C_b}$, $[220]_{C16}/[100]_{C_b}$ 。

5. 提出了多型体堆垛概念，并用其合理阐述了 M_2B 型硼化物中各种变体结构间的共生。所有变体的点阵矢量可以基于 C_b 结构归一成一个正交点阵去描述，也就是 $\mathbf{a} = n \cdot \mathbf{a}_{Cb} / 4$ (对于 C16 结构 $n=2$; 对于 N1 结构, $n=3$; 对于 C_b 结构, $n=4$; n 为某些正整数), $\mathbf{b} = \mathbf{b}_{Cb}$, $\mathbf{c} = \mathbf{c}_{Cb}$ 。

6. 基于提出的结构模型，对于 M_2B 相内的各种缺陷特征包括层错、旋转孪晶、共生和衍生出的结构变体而言，其共同点即是构成这些结构特征的最小多面体单元反四棱柱不改变，这种反四棱柱是由顶点的 8 个金属原子和中心的 B 原子组成。

第四章 M_3B_2/M_5B_3 相中的 Wyckoff 位置有序和多面体共生

4.1 引言

由于消除了高温弱化位置晶界及相应的晶界强化元素, Ni 基单晶高温合金的耐热能力有了很大提高, 在航空航天等关键领域的热端部位得到了广泛的应用^[171, 172]。通常人们认为, 高温合金的耐热能力随着固溶元素 Mo、Ru、W、Ta、Re 的总体含量的提高而增强。考虑到重元素相对较弱的扩散能力和铸件的复杂形状, 宏观偏析经常产生, 并且会伴随着各种铸造缺陷, 如杂晶、小角晶界、雀斑等^[173, 174]。而这些铸造缺陷会严重降低单晶合金的耐热能力, 因此铸件效率就大大降低, 随之成本升高。因此, 近年来一种可以将几个小的单晶部件连接起来的过渡液相连接(TLP)技术逐渐引起了人们的重视^[175, 176]。B 作为熔点压制元素, 被广泛的加入到中间填充材料中。在连接过程中, 由于 B 元素的扩散, 在连接点及其附近母材中会析出大量的硼化物^[177-180]。而对于这些硼化物微结构的认识可以使人们更合理的去评价这种 TLP 连接过程。

高温合金中常见的硼化物有 M_3B_2 ^[181-183]、 M_5B_3 ^[113, 184, 185]、 M_2B ^[114, 151, 186] 三种。相对于 M_2B 型硼化物, M_3B_2 、 M_5B_3 型硼化物更常见, 但人们对这两种硼化物结构认识非常匮乏。Beattie^[181]根据其 X 射线衍射(XRD)结果分析, 提出了 M_3B_2 型硼化物中金属原子有序分布的概念, 即 M_3B_2 相中金属原子 M 并非随机分布, 而根据原子半径的不同, 有序的占位, 如图 4-1 所示。但由于当时透射电镜尚处于发展初期, 故而不能给出直接的图像证据。此外, 高温合金中很多析出相的含量往往比较低, 超出了 XRD 的探测极限。同时, 各种析出相往往伴生在一起, 这样想通过萃取获取单一物相非常困难。这就决定了通过 XRD 方法确定合金相的有序分布的局限性。幸运的是, 与 XRD 相比, 透射电镜(TEM)可以在很小的区域给出这些合金相的结构、形貌与成分信息。张等人^[185]虽然观察到了 M_5B_3 型硼化物中的缺陷, 如图 4-2 所示, 但仅仅的衍衬分析是远远不够的。而对于 M_5B_3 型硼化物中的有序、 M_3B_2 型硼化物的缺陷特征及 M_3B_2 、 M_5B_3 、 M_2B 三者之间的内在结构联系, 现在仍是空白。更重要的是, 对这些硼化物系统的微结构

的系统认识是相关模拟计算的基础,同时也有助于人们理解材料中结构与性能之间的关系。

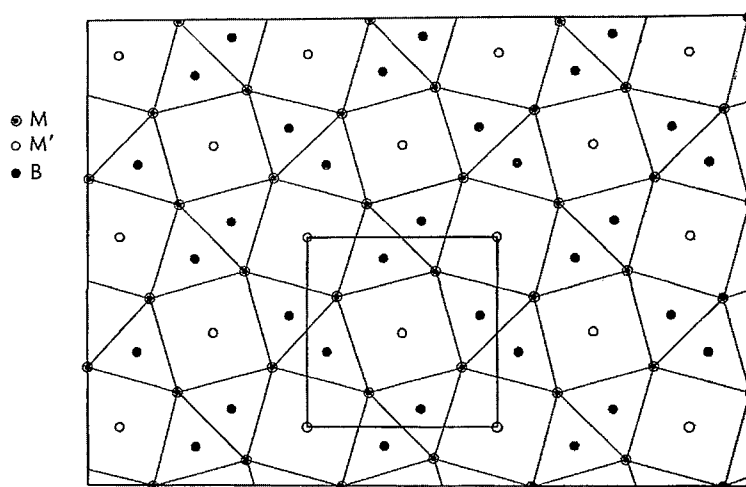


图 4-1 M_3B_2 ($M_2M'B_2$)型硼化物沿[001]方向的结构投影图^[181]。

Fig. 4-1 Structural projection of M_3B_2 ($M_2M'B_2$)-type boride along [001] direction.

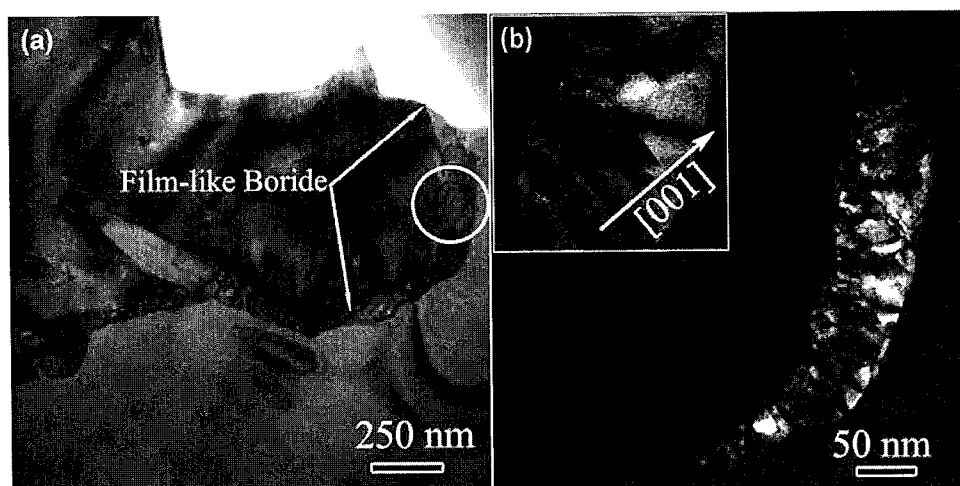


图 4-2 (a) TEM 明场像显示出晶界析出的薄膜状 M_5B_3 相; (b) TEM 暗场像显示出 M_5B_3 相内部结构细节, 左上角插图为局部放大图^[185]。

Fig. 4-2 Bright field TEM micrograph showing continuous film-like M_5B_3 boride along the grain boundary region; (b) Dark filed TEM micrograph showing some structual details of the continous M_5B_3 boride film, the top left is a higher magnification image.

近年来,由于球差矫正器的出现及商业化应用,对于透射电镜而言,无论是 TEM 模式还是扫描透射模式(STEM)下的分辨率,都得到了很大提高,基本都可达到 $1 \text{ \AA}$ 以下。这样,材料科学中,很多以前未解决的结构问题,都从原子尺度给予了合理解释^[94, 115, 187-197]。在本章,我们将利用先进的球差校正电镜,对这些硼化物中微结构特征给予原子尺度解析,并从晶体学上给予了合理的解释。

首先,我们在此对解析硼化物缺陷结构这个问题进行简单探讨,说明用常规电镜解决此问题的有限性及用球差矫正电镜解决的可能性。图 4-3 对应于 M_5B_3 相 $[110]_{M_5B_3}$ 取向的 HRTEM 图,右上角插图对应其 FFT 频谱图。从正空间 HRTEM 图中可轻易判断知, M_5B_3 相在 $(001)_{M_5B_3}$ 面上有缺陷,但对于更深层次的缺陷细节分析非常有限。图 4-4 对应于 M_3B_2 相 $[110]_{M_3B_2}$ 取向的 HRTEM 图,右上角对应其 FFT 频谱图。对于 M_3B_2 相中缺陷,从正空间图像上看点阵位置似乎有变化,但又很不明显,但这种变化在倒空间的 FFT 频谱图上却很明显,如 $(001)_{M_3B_2}$ 面上拉线特征,而这种拉线则暗示其存在的缺陷。对于其缺陷细节,常规电镜的 HRTEM 分析非常有限。

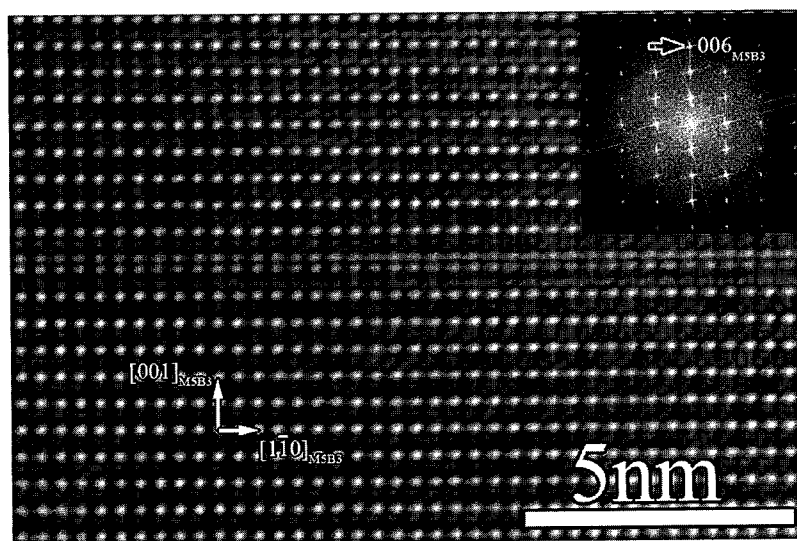


图 4-3 带有缺陷结构的 M_5B_3 相的 $[110]$ 方向 HRTEM, 右上角插图包含缺陷位置的快速傅里叶变换图。

Fig. 4-3 HRTEM of defected M_5B_3 -type boride along $[110]$ direction, the top right inset is a FFT image of the M_5B_3 included the defected area.

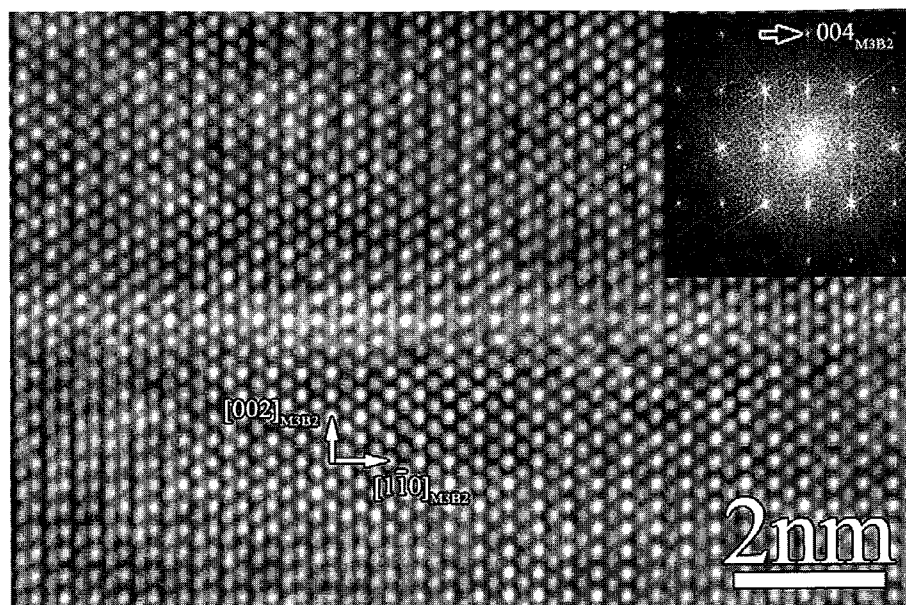


图 4-4 带有缺陷结构的 M_3B_2 相的 $[110]$ 方向 HRTEM, 右上角插图包含缺陷位置快速傅里叶变换图。

Fig. 4-4 HRTEM of defected M_3B_2 -type boride along $[110]$ direction the top right inset is a FFT image of the M_3B_2 included the defected area.

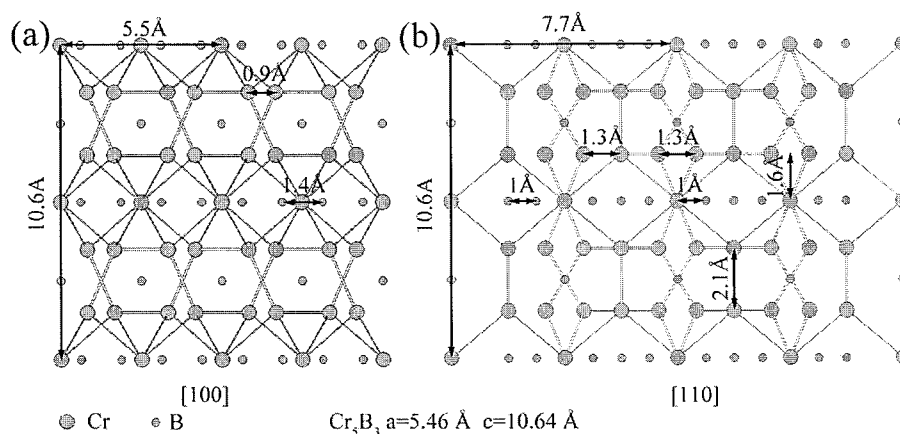


图 4-5 Cr_5B_3 相沿 (a) $[100]$ (b) $[110]$ 方向的结构投影图。

Fig. 4-5 Structural projection of Cr_5B_3 along (a) $[100]$ and (b) $[110]$ direction.

由上分析可知, M_5B_3 相和 M_3B_2 相的面缺陷, 均在 (001) 面上, 故适合观察的取向为 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 低指数轴。图 4-5、图 4-6 分别为 M_5B_3 (Cr_5B_3)、 M_3B_2 (V_3B_2)

相在以上两方向的结构投影图。与过渡金属 M 原子相比, B 原子的散射能力较弱, 故在原子尺度 Z-衬度像下不成像。以上两相在 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 方向上金属原子骨架间最短的投影距离约为 $0.8 \text{ \AA}$ 左右, 而在像差校正电镜中, HAADF-STEM 的分辨率基本为 $0.7 \text{ \AA}$, 所以可使用 HAADF-STEM 对 M_3B_2 , M_5B_3 金属原子骨架成像, 解析其缺陷细节。

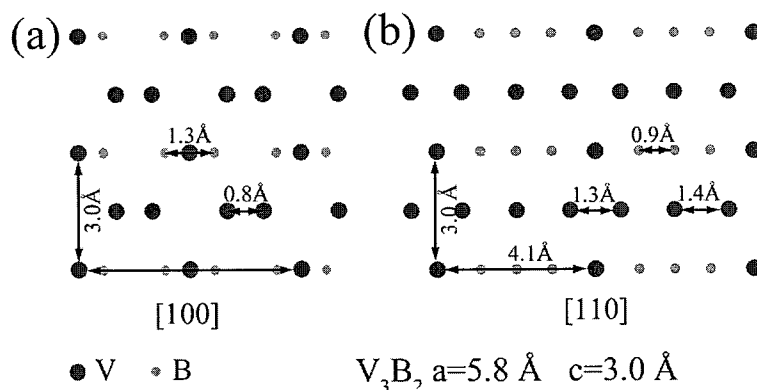


图 4-6 V_3B_2 相沿 (a) $[100]$ (b) $[110]$ 方向的结构投影图。

Fig. 4-6 Structural projection of V_3B_2 along (a) $[100]$ and (b) $[110]$ direction.

4.2 实验方法

本章涉及到的原始样品均为 B 组样品(图 4-3、图 4-4 除外, 其所使用样品为 C 组填充合金)。TEM 平面样品用 Gatan 691 减薄, 减薄条件为 5 kV , 7° 、 6° 各减 40 min , 5° 减出孔后, 3° 扫 10 min 。系列电子衍射斑(EDP)及形貌像在 JEM2010(HR)上获得, 操作电压为 200 kV 。高角环形暗场像(HAADF)、能量过滤(EFTEM)像、TEM 高分辨率(HRTEM)像、X 射线能量分散谱(EDX)和电子能量损失谱(EELS)均在 Tecnai G^2 F30 上获取, 操作电压均为 300 kV 。获取 EFTEM 像时, 我们利用了三窗口法。该电镜在 300 kV 操作电压的 TEM 模式下对应的点分辨率约为 0.2 nm 。HAADF-STEM 高分辨像在 Titan³TM G^2 60-300 上获取, 该电镜电子光源为高亮度场发射电子枪, 安装了来自 CEOS 公司的双球差矫正器, 操作电压为 300 kV , 拍摄原子尺度 Z-衬度像时, 电子束汇聚角约为 25 mrad , 束斑直径在 $1 \text{ \AA}$ 以下, 所对应的分辨率优于 $0.8 \text{ \AA}$ 。

用于球差校正电镜的实验样品，在观察前在离子减薄仪上 5°、1 kV 条件下扫 20 min，尽可能去除薄区边缘非晶。为防止样品碳污染，试样在装入 TEM 前经过 Gatan Solarus 950 等离子仪清洗。为了消除平面样品表面的非晶效应，所有 HRTEM 像均进行了平均背底扣除滤波(ABSF)或 Winener 滤波^[160]。至于原子尺度的 Z 衬度的投影方向，是通过对高分辨图像进行快速傅里叶(FFT)变换得到的频谱进行确定的。

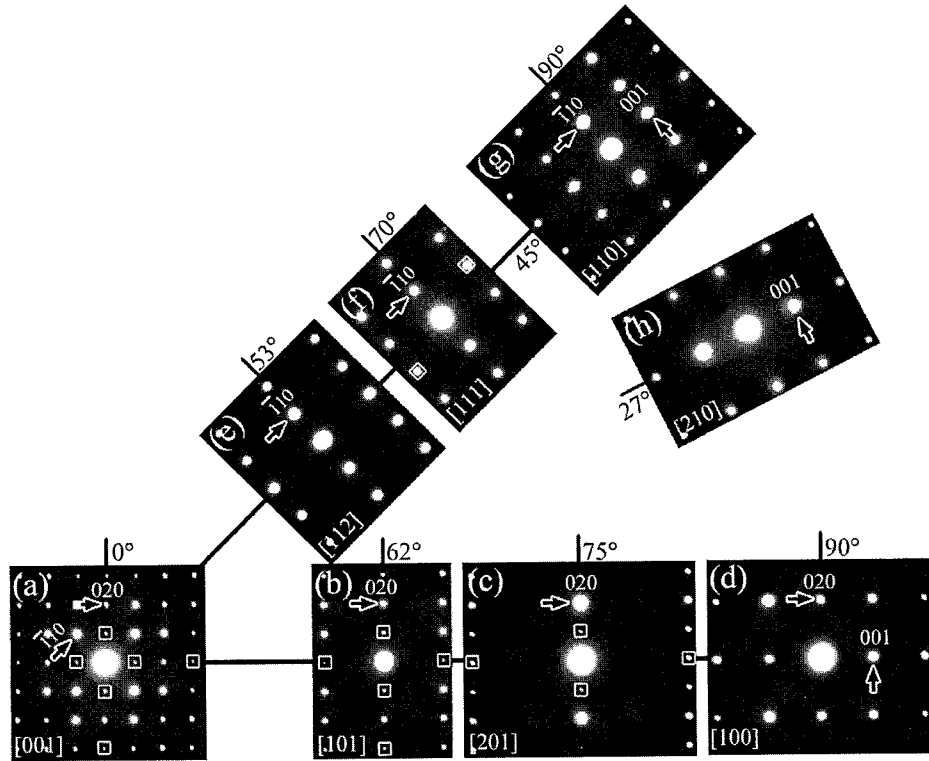


图 4-7 晶粒通过大角度倾转所获取的 M_3B_2 相的系列电子衍射，对应的晶带轴分别为 (a) [001]，(b) [101]，(c) [201]，(d) [100]，(e) [112]，(f) [111]，(g) [110]，和 (h) [210]。根据这些衍射可确定其空间群为 $P4/mbm$ 。由于动力学衍射而出现的部分多余斑点用方框圈出。

Fig. 4-7 A series of electron diffraction patterns of a M_3B_2 -type boride obtained by large-angle tilting the crystal. (a) [001], (b) [101], (c) [201], (d) [100], (e) [112], (f) [111], (g) [110], and (h)

[210] zone axis EDP. The square-framed diffraction spots are proposed to result from double-diffraction.

表 4-1 简单正交 M_3B_2 结构对应的衍射条件Table 4-1. Reflection conditions of the simple tetragonal M_3B_2

(0kl)	(h0l)	(h00)	(0k0)
$k=2n$	$h=2n$	$h=2n$	$k=2n$

4.3 实验结果与讨论

4.3.1 M_3B_2/M_5B_3 相的晶体结构

为了确定所析出硼化物的结构信息，系列倾转电子衍射是必须的。由于电镜倾转角的限制，系列衍射谱是从多个晶粒拍摄的，但每个晶粒都获得至少两张衍射，可用于唯一确定物相。获取的大量电子衍射可分为两类，如图 4-7、图 4-8 所示，分别对应 M_3B_2 和 M_5B_3 相。图 4-7a-c 中方框圈住 $\langle 100 \rangle$ 衍射斑为二次衍射，可以从图 4-7d 中消失确定。同样的，图 4-8b,e 中方框圈住 $\langle 101 \rangle$ 衍射斑为二次衍射，可以从图 4-8d 中消失确定。图 4-7、图 4-8 中斑点出现规律可归纳如表 4-1、表 4-2 所示。基于对图 4-7 的标定及其表 4-1 斑点出现规律分析， M_3B_2 相的晶格常数为 $a=5.7 \text{ \AA}$, $c=3.0 \text{ \AA}$ ，空间群为 $P4/mbm$ 。更确切讲， M_3B_2 相具有 $D5a$ (Strukturbericht 标示) 结构。基于对图 4-8 的标定及其表 4-2 斑点出现规律分析， M_5B_3 相的晶格常数为 $a=5.7 \text{ \AA}$, $c=10.4 \text{ \AA}$ ，空间群为 $I4/mcm$ 。确切的讲， M_5B_3 相具有 $D8_1$ (Strukturbericht 标示) 结构。

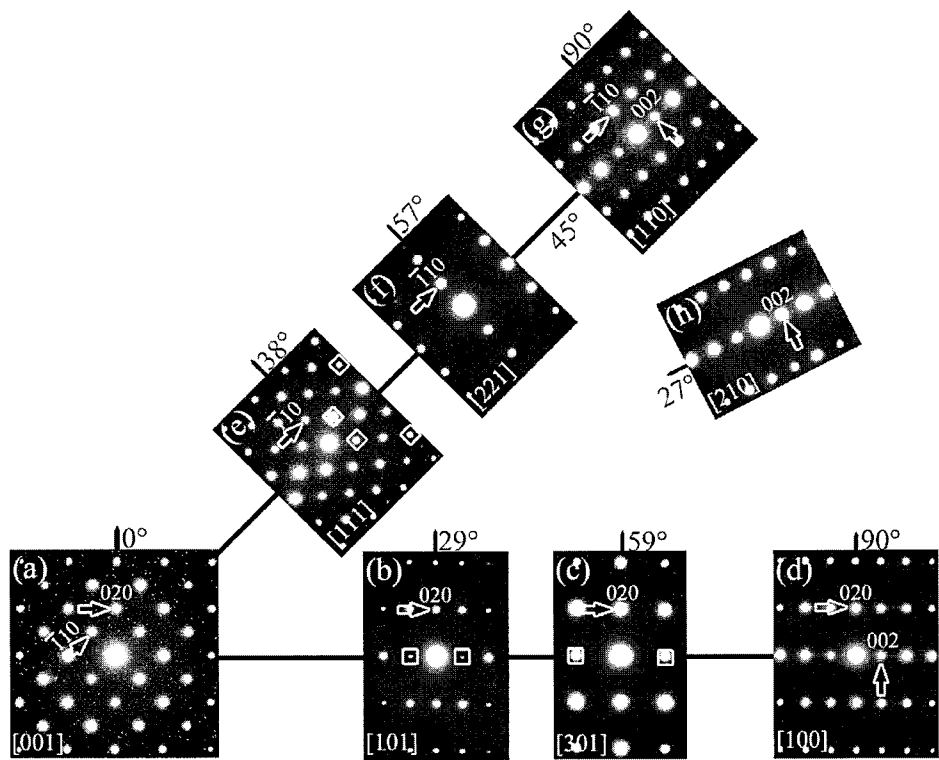


图 4-8 晶粒通过大角度倾转所获取的 M_5B_3 相的系列电子衍射，对应的晶带轴分别为 (a) $[001]$ ，(b) $[101]$ ，(c) $[301]$ ，(d) $[100]$ ，(e) $[111]$ ，(f) $[221]$ ，(g) $[110]$ ，和 (h) $[210]$ 。根据这些衍射可确定其空间群 $P4/mcm$ 。由于动力学衍射而出现的部分多余斑点用方框圈出。

Fig. 4-8 A series of electron diffraction patterns of a M_5B_3 -type boride obtained by large-angle tilting the crystal. (a) $[001]$, (b) $[101]$, (c) $[301]$, (d) $[100]$, (e) $[111]$, (f) $[221]$, (g) $[110]$, and (h) $[210]$ zone axis EDP. The square-framed diffraction spots are proposed to result from double-diffraction.

表 4-2 体心四方 M_5B_3 结构对应的衍射条件

Table 4-2. Reflection conditions of the body-centered tetragonal M_5B_3

(h00)	(0k0)	(00l)	(hk0)	(0kl)	(h0l)	(hkl)
$h=2n$	$k=2n$	$l=2n$	$h+k=2n$	$l=2n$	$l=2n$	$h+k+l=2n$

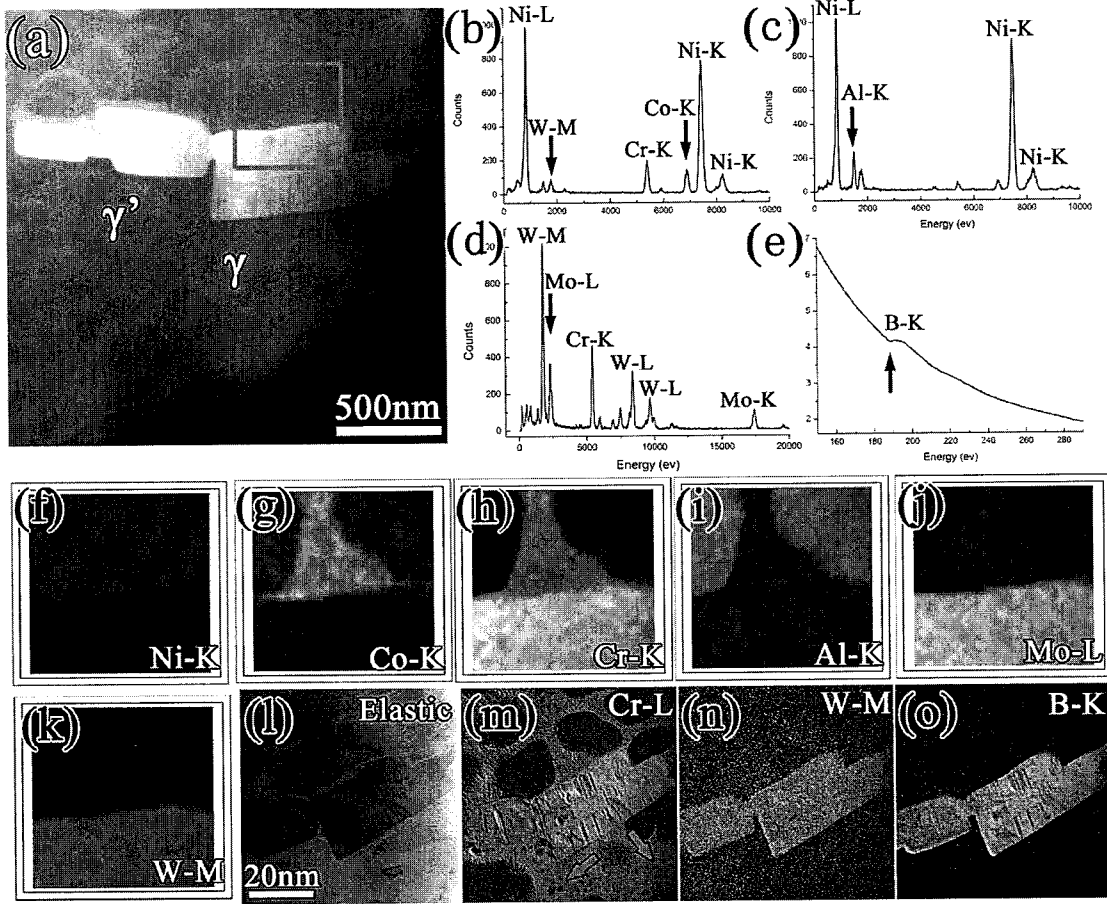


图 4-9 (a) HAADF 像显示了晶粒内部析出的 M_3B_2 相; (b)-(d) 分别对应 γ , γ' 和 M_3B_2 相的 EDX 谱; (e) TEM 模式下 EELS 谱对应于 M_3B_2 相中 B 元素位于 188eV 处的吸收峰; (f)-(k) 分别为 Ni-K, Co-K, Cr-K, Al-K, Mo-L, W-M 的元素分布图, 与(a)中的矩形框区域相对应; (l)-(o) 分别对应于弹性散射电子、Cr-L、W-M、B-K 的能量过滤像。(m)中箭头标示出二次析出 γ' 相。

Fig. 4-9. (a) HAADF image showing the M_3B_2 -type boride precipitated in grain interior. (b)-(d) STEM-EDX spectrums displaying the chemical composition of γ , γ' and M_3B_2 , respectively. (e) TEM-EELS spectra acquired from the M_3B_2 phase revealing the absorption edges of B-K at 188eV. The B-K peak is indicated by arrows. (f)-(k) Element distribution map of Ni-K, Co-K, Cr-K, Al-K, Mo-L and W-M corresponding to the rectangle from shown in (a). (l)-(o) Energy filtered TEM images corresponding to zero loss peak filtered map, Cr-L map, W-M map and B-K map, respectively. The arrows in (m) indicate the secondary γ' precipitates in the γ matrix.

4.3.2 M_3B_2/M_5B_3 相的化学成分

图 4-9a 为 HAADF 像, 显示出 M_3B_2 相在基体晶粒内部的析出, 与基体相比, M_3B_2 相显示出较亮的衬度, 暗示其较高的平均原子序数。图 4-9b-d 分别对应着 γ , γ' 和 M_3B_2 相的 EDX 图。可知, γ 相主要含有 Ni, Cr, Co, W 组成, γ' 相主要由 Ni, Al 和少量的 Cr, W 组成, 而 M_3B_2 相主要由 W, Cr, 少量 Mo 和微量的 Co 组成。 M_3B_2 相的 B 元素信息如图 4-9e EELS 谱所示。为显示出元素在各相之间的相对分布, 我们对 4-9a 中的框住区域进行了 EDX 面扫, 其具体结果如图 4-9f-k 所示。与 γ 相比, γ' 相更富含 Al、W, 贫 Co、Cr。而元素 Ni、Mo 在 γ 和 γ' 两相中均匀分布。相对于基体(γ/γ'), M_3B_2 相富含 W、Cr、Mo。为显示轻元素 B 的分布, 我们进行了 EFTEM 分析, 如图 4-9l-o 所示。图 4-9l 为零损失峰像, 显示出 M_3B_2 相与基体相对位置。在图 4-9m 的 Cr-L 和图 4-9n 的 W-M 像中, M_3B_2 相与基体之间的相对衬度与图 4-9h 和 k 的 EDX 面扫结果一致。图 4-9o 对应于 B-K 峰的过滤像, 显示出 B 在 M_3B_2 相中分布, 而基体中几乎不含 B。至于 M_3B_2 相中的复杂衬度(见图 4-9a, l, m, 和 o), 我们将在 4.3.5 节给出详细分析。

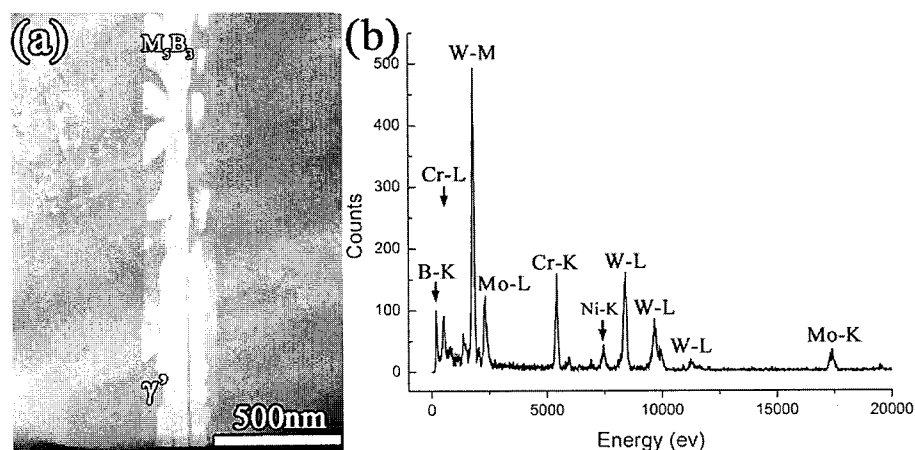


图 4-10 (a) HAADF 相显示出基体内部析出的 M_5B_3 相; (b) M_5B_3 相所对应的 EDX 能谱。

Fig. 4-10 (a) HAADF image showing the M_5B_3 -type boride precipitated at grain interior. (b) STEM-EDX spectrums displaying the chemical composition of the M_5B_3 .

图 4-10a 为 HAADF 像, 显示出 M_5B_3 相在基体晶粒内部的析出, 与基体相比, M_5B_3 相显示出较亮的衬度, 暗示其较高的平均原子序数。图 4-10b 对应着 M_5B_3 相的 EDX 图。对比图 4-9d 和图 4-10b 可知, M_5B_3 与 M_3B_2 相都主要由 W、Cr、Mo 组成, 且二者的峰形极其相似。但仔细观察, 图 4-9d 中 $(H_{W-M}+H_{Mo-L})/H_{Cr-K}$ 值接近 2.9, 而图 4-10b 中 $(H_{W-M}+H_{Mo-L})/H_{Cr-K}$ 值接近 4, 其中 H_{W-M} 、 H_{Mo-L} 和 H_{Cr-K} 分别代表 W-M、Mo-L、Cr-K 的高度。由于 EDX 谱峰的高度对应着元素在该相中的含量。由此可知, 相对于 M_3B_2 相, M_5B_3 相更富含重元素 W、Mo。其详细原因将在 4.3.5 节给出。

表 4-3 W_2B 、 V_3B_2 、 Cr_5B_3 的结构类型、空间群信息、点阵常数、Wyckoff 位置和原子的分数坐标信息

Table 4-3. Structure type, space group, lattice parameters, Wyckoff positions and fractional atom coordinates for the W_2B , V_3B_2 , Cr_5B_3 structure.

Structure	Space group	Unit cell (nm)	Atom	Fractional coordinates		
W_2B	I4/mcm	$a=0.557$	Cr (8h)	0.169	0.669	0.000
$C16$	(no. 140)	$c=0.474$	B (4a)	0.000	0.000	0.250
V_3B_2	P4/mbm	$a=0.576$	V (4h)	0.173	0.673	0.500
$D5_a$	(no. 127)	$c=0.304$	V (2a)	0.000	0.000	0.000
			B (4g)	0.388	0.888	0.000
			Cr (16l)	0.166	0.666	0.150
Cr_5B_3	I4/mcm	$a=0.546$	Cr(4c)	0.000	0.000	0.000
$D8_1$	(no. 140)	$c=1.064$	B (8h)	0.625	0.125	0.000
			B (4a)	0.000	0.000	0.250

4.3.3 晶体学考虑

高温合金中常见的硼化物有 M_3B_2 、 M_5B_3 、 M_2B 相, 为显示出三者之间的联系, 我们将含单一金属元素的合金相的晶体学信息在表 4-3 给出。根据表中信息

可知，以上三种四方相的 a 轴长度基本相似， M_5B_3 的 c 轴长度约等于 M_2B 相的 c 轴长度与 M_3B_2 的 c 轴长度 2 倍的和。

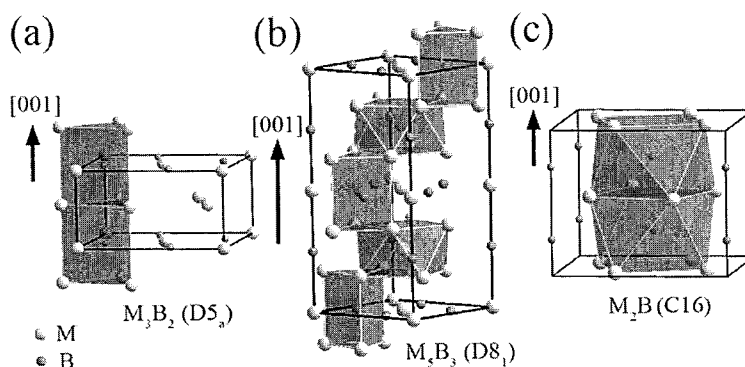


图 4-11 M_3B_2 (D5a)、 M_5B_3 (D8₁)、 M_2B (C16) 的单胞示意图，阴影部分标示组成对应结构的多面体。

Fig. 4-11 (a)-(c) Atomic configuration of M_3B_2 (D5a), M_5B_3 (D8₁), M_2B (C16) structure in which the basic polyhedral unit of trigonal prisms and anti-square prisms for each structure are shadowed.

The [001] stacking direction for each structure is indicated by arrows.

据文献可知^[163, 166, 168, 169]，硼化物结构基本都是由多面体堆垛组成的，且 B 原子位于多面的中心，而金属原子位于多面体的顶点。为显示出 M_3B_2 、 M_5B_3 、 M_2B 相中多面体堆垛情况，图 4-11 给出了以上三相单胞示意图，其中多面体如阴影部分标示出。可以明显的看出， M_3B_2 相在 [001] 方向，完全由三棱柱层堆垛组成，如图 4-11a 所示。而 M_2B 相在 [001] 方向，完全由反四棱柱层堆垛组成，如图 4-11c 所示。而 M_5B_3 相在 [001] 方向上，由三棱柱层与反四棱柱层交替堆垛组成。为了更简便分析，我们将三棱柱层简化为 T，T'，反四棱柱层简化为 A，A'。其中 T'，A' 所代表的多面体相对于 T、A 在 [001] 方向上有 36.7° 旋转。通过引入简化符号， M_3B_2 相在 [001] 方向上的堆垛可以表示为 TTT 或者 T'T'T'， M_2B 相在 [001] 方向上堆垛可以表示为 AA'AA'， M_5B_3 相在 [001] 方向上堆垛可以表示为 AT'A'TAT'。由于以上三种硼化物结构在多面体堆垛上具有紧密联系，造成了其晶格常数之间的紧密联系，同时也暗含三者之间的共生的可能性，其取向关系为 $[100]_{M_3B_2} // [100]_{M_2B} // [100]_{M_5B_3}$ 、 $[010]_{M_3B_2} // [010]_{M_2B} // [010]_{M_5B_3}$ 、

$[001]_{M_3B_2}/[001]_{M_2B}/[1001]_{M_5B_3}$ 。除此之外, 基于 M_5B_3 相的多面体组成, 可知三棱柱与反四棱柱之间可以很好的连接在一起, 也就暗示着更小尺度的共生, 即多面体的共生。也就是说, 在 M_3B_2 相的三棱柱层中可以共生反四棱柱层, 而在 M_5B_3 相中可以共生三棱柱与反四棱柱层。由于这种多面体共生, 不改变 B 的局域配位环境, 故而, 由于共生所造成的界面在能量上也是允许的。

4.3.4 M_3B_2/M_5B_3 相中的 Wyckoff 位置有序

根据上述电子衍射及成分分析, 可知 M_3B_2 相具有 $D5_a$ 结构, 其组成金属元素可以分为两类, 即原子半径较大的重元素(主要 W 及微量 Mo)和原子半径相对较小的金属元素(主要 Cr 及少量的 Co)。为了显示 M_3B_2 相中金属原子 M 的占位, 我们进行了高分辨率的 Z 衬度像分析。图 4-12a 对应 M_3B_2 相 $[001]_{M_3B_2}$ 方向的 HAADF-STEM 高分辨像, 可知图中原子柱存在两种衬度, 如红色箭头(标注为 1)和绿色箭头(标注为 1')所示。对于 $D5_a$ 结构而言, 在 $[001]_{M_3B_2}$ 投影方向上, 原子柱 1 和 1' 具有相同的原子数密度。因此, 图 4-12a 中的两种衬度应该对应于金属原子的有序占位, 即原子柱 1 主要有大原子半径的金属所占据, 而原子柱 1' 主要由小原子半径金属所占据。而金属原子有序占位的 M_3B_2 相单胞如图 4-12d 所示, 其化学式应为 L_2SB_2 , 其中 L 代表大原子, S 代表小原子。而有序化的 M_3B_2 相(L_2SB_2)在 $[001]_{M_3B_2}$ 投影结构如图 4-12e 所示。

为了更可靠的确定 M_3B_2 相中金属原子有序占位现象, 我们对四方相 M_3B_2 相的另外两个主要方向即 $[100]_{M_3B_2}$ 、 $[110]_{M_3B_2}$ 进行了原子尺度的 Z 衬度成像, 如图 4-12b 和 c 所示。图 4-12b 中原子柱存在两种衬度, 如 1 和 1' 所标示。对于 $D5_a$ 结构而言, 在 $[100]_{M_3B_2}$ 方向上, 原子柱 1 和 1' 具有相同的原子数密度, 但由于 1 位置是由大原子所占据(L), 而 1' 是由小原子(S)所占据, 故而, 相对于 1', 原子柱 1 具有较亮衬度。图 4-12b 所对应的有序 M_3B_2 相的结构投影如图 4-12f 所示。对于图 4-12c 而言, 可以明显看出三种原子柱衬度, 分别标记为 1, 1' 和 2。对于 $D5_a$ 结构而言, 在 $[110]_{M_3B_2}$ 方向上, 原子柱 1 和 1' 具有相同的原子数密度, 而原子柱 2 的原子数密度是 1 的一半。对于有序化的 M_3B_2 而言, 原子柱 1 和 2 是由大原子所占据(L), 原子柱 1' 是由小原子(S)所占据。所以原子柱 1 和 2

的衬度差异源自于不同的原子数密度, 原子柱 1 和 1' 的衬度差异源自于不同的金属原子占位。其对应的有序化的 M_3B_2 相 $[110]_{M_3B_2}$ 方向结构投影如图 4-12g 所示, 其中半透明的 2 原子柱标示其原子数密度是原子柱 1 的一半。

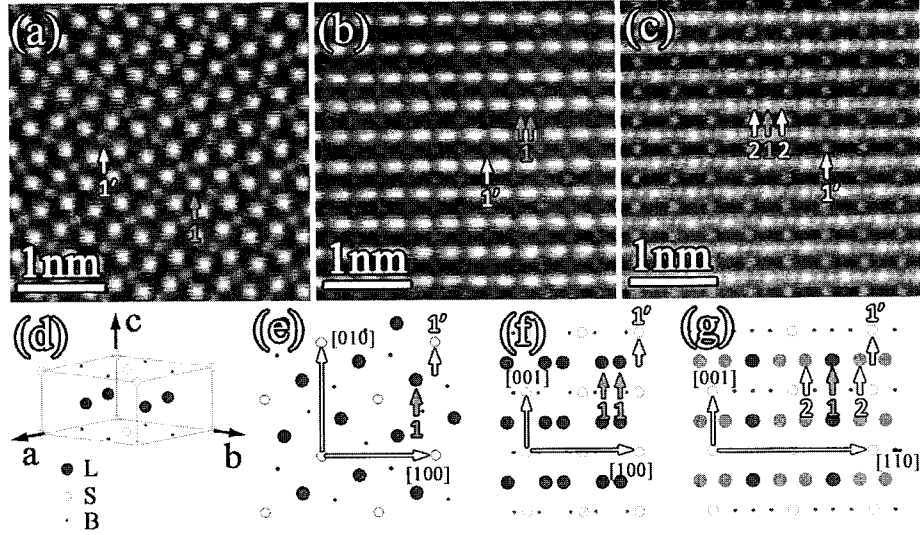


图 4-12 M_3B_2 相中金属原子的有序占位。(a)-(c) 原子尺度的 HAADF-STEM 像分别对应于 $[001]$ 、 $[100]$ 、 $[110]$ 方向; (d) 为金属原子有序占位的 M_3B_2 (L_2SB_2) 相单胞示意图, L 代表原子半径大的金属, S 代表原子半径小的金属。(e)-(g) 分别对应有序占位的 L_2SB_2 相沿 $[001]$ 、 $[100]$ 、 $[110]$ 方向投影示意图。

Fig. 4-12 (a)-(c) Atomic resolution HAADF-STEM images taken along $[001]_{M_3B_2}$, $[100]_{M_3B_2}$ and $[110]_{M_3B_2}$ direction showing the ordered occupation of metal atoms M in the M_3B_2 -type boride. (d) Atomic configuration in the unit cell for M_3B_2 phase with ordered occupation of metal atoms. The blue ball represents the large metal atoms (designated as L) such as W and Mo. The green ball represents the relative smaller metal atoms (designated as S) such as Cr and Co. The B atoms are indicates by red balls. (e)-(g) Structural projection of M_3B_2 with ordered occupation of metal atoms along $[001]_{M_3B_2}$, $[100]_{M_3B_2}$ and $[110]_{M_3B_2}$ respectively. The main directions in each zone-axis are indicated by arrows. The arrow indicated atomic columns 1 and 2 in a-c and e-g indicates the same atomic occupation but with different AND along the projected direction. The atomic columns marked by 1 and 1' has the same AND along the projected direction but with different atomic occupation.

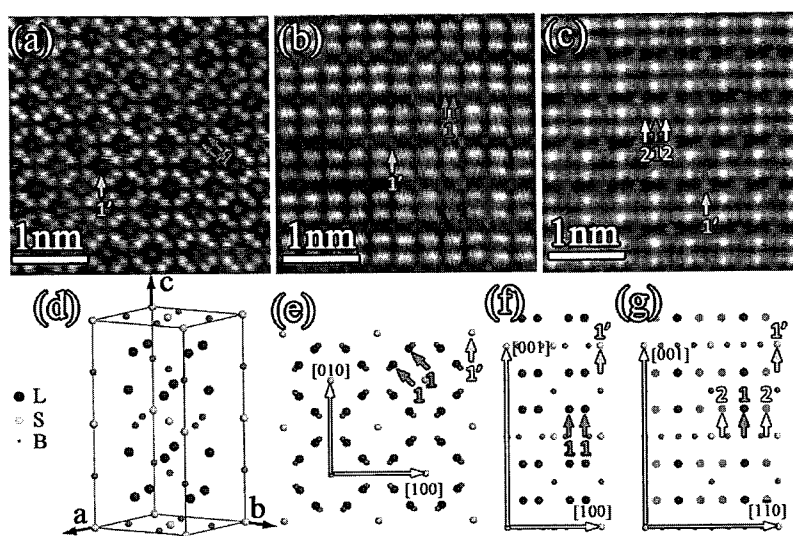


图 4-13 M_5B_3 相中金属原子的有序占位。(a)-(c) 原子尺度的 HAADF-STEM 像分别对应于 $[001]$ 、 $[100]$ 、 $[110]$ 方向；(d) 为金属原子有序占位的 M_5B_3 (L_4SB_3) 相单胞示意图，L 代表原子半径大的金属，S 代表原子半径小的金属。(e)-(g) 分别对应有序占位的 L_4SB_3 相沿 $[001]$ 、 $[100]$ 、 $[110]$ 方向投影示意图。

Fig. 4-13 (a)-(c) Atomic resolution HAADF-STEM images taken along $[001]_{M_5B_3}$, $[100]_{M_5B_3}$ and $[110]_{M_5B_3}$ direction showing the ordered occupation of metal atoms M in the M_5B_3 -type boride. (d) Atomic configuration in the unit cell for M_5B_3 phase with order occupation of metal atoms. The blue ball represents the large metal atoms (designated as L) such as W and Mo. The green ball represents the small metal atoms (designated as S) such as Cr, Co. The B atoms are indicated by red balls. (e)-(g) Structural projection of M_5B_3 with ordered occupation of metal atoms along $[001]_{M_5B_3}$, $[100]_{M_5B_3}$ and $[110]_{M_5B_3}$ respectively. The main directions in each zone-axis are indicated by arrows. The arrow indicated atomic columns 1 and 2 in a-c and e-g indicates the same atomic occupation but with different AND along the projected direction. The atomic columns marked by 1 and 1' has the same AND along the projected direction but with different atomic occupation

同样的，为了显示 M_5B_3 相中金属原子 M 的占位，我们对其进行了高分辨率的 Z 衬度像分析。图 4-13a 对应 M_5B_3 相 $[001]_{M_5B_3}$ 方向的原子尺度的 Z 衬度像，可知图中原子柱存在两种衬度，如红色箭头(标注为 1)和绿色箭头(标注为 1')所

示。对于 $D8_1$ 结构而言, 在 $[001]_{M_5B_3}$ 投影方向上, 原子柱 1 和 1' 具有相同的原子数密度。因此, 图 4-13a 中的两种衬度应该对应于金属原子的有序占位, 即原子柱 1 主要有大原子半径的金属所占据, 而原子柱 1' 主要由小原子半径金属所占据。而金属原子有序占位的 M_5B_3 相单胞如图 4-13d 所示, 其化学式应为 L_4SB_3 , 其中 L 代表大原子, S 代表小原子。而有序化的 M_5B_3 相(L_4SB_3) 在 $[001]_{M_5B_3}$ 投影结构如图 4-13e 所示。

为了更可靠的确定 M_5B_3 相中金属原子有序占位现象, 我们对四方结构 M_5B_3 相的另外两个主要方向即 $[100]_{M_5B_3}$ 、 $[110]_{M_5B_3}$ 进行了原子尺度的 Z 衬度成像, 如图 4-13b 和 c 所示。图 4-13b 中原子柱存在两种衬度, 如 1 和 1' 所标示。对于 $D8_1$ 结构而言, 在 $[100]_{M_5B_3}$ 方向上, 原子柱 1 和 1' 具有相同的原子数密度, 但由于 1 位置是由大原子所占据(L), 而 1' 是由小原子(S)所占据, 故而, 相对于 1', 原子柱 1 具有较亮衬度。图 4-13b 所对应的有序 M_5B_3 相的结构投影如图 4-13f 所示。对于图 4-13c 而言, 可以明显看出三种原子柱衬度, 分别标记为 1, 1' 和 2。对于 $D8_1$ 结构而言, 在 $[110]_{M_5B_3}$ 方向上, 原子柱 1 和 1' 具有相同的原子数密度, 而原子柱 2 的原子数密度是 1 的一半。对于有序化的 M_5B_3 而言, 原子柱 1 和 2 是由大原子所占据(L), 原子柱 1' 是由小原子(S)所占据。所以原子柱 1 和 2 的衬度差异源自于不同的原子数密度, 原子柱 1 和 1' 的衬度差异源自于不同的金属原子占位。其对应的有序化的 M_5B_3 相 $[110]_{M_5B_3}$ 方向结构投影如图 4-13g 所示, 其中半透明的 2 原子柱标示其原子数密度是原子柱 1 的一半。

根据以上晶体学考虑可知, $D8_1$ 结构中存在两种 Wyckoff 位置, 即 16l 和 4c。有趣的是这两种位置是有序占位的。具体点讲, 对应 M_5B_3 ($D8_1$) 相而言, 16l 位置是由大原子所占据的, 4c 位置是由小原子所占据的, 故而形成有序的 L_4SB_3 结构。这种有序现象本质上可称为 Wyckoff 位置有序。而对于 M_3B_2 ($D5a$) 相而言, 其也是如此, 即 Wyckoff 位置 4h 位置是由大原子占据, 2a 位置是由小原子占据, 形成有序的 L_2SB_2 结构。对于 M_5B_3 (M_3B_2) 相, 理论上还存在另外一种有序形式 LS_4B_3 (LS_2B_2), 即 16l (4h) 由小原子占据, 4c (2a) 由大原子占据。但可能是能量高不稳定的原因, 我们在实验上并没有观察到此种有序形式。Steeds 等人^[159]也观

察到 M_3B_2 相中选择性有序，即相对于 LS_2B_2 ， L_2SB_2 在实验中更常见。这种 Wyckoff 位置是发生在晶胞内部的，故而不会造成其空间群的改变，反应在电子衍射上，就是斑点所对应的位置不会改变。的确，相对于无序结构而言，这种 Wyckoff 位置有序会造成某些衍射斑点强度的变化。但是由于电子衍射斑点的强度对曝光时间、样品厚度、偏离精确带轴方向等因素有很强的依赖性，故电子衍射斑点强度往往是不准确的。如此来看，想通过电子衍射斑点强度来确定这种 Wyckoff 位置有序往往是不太可信的。

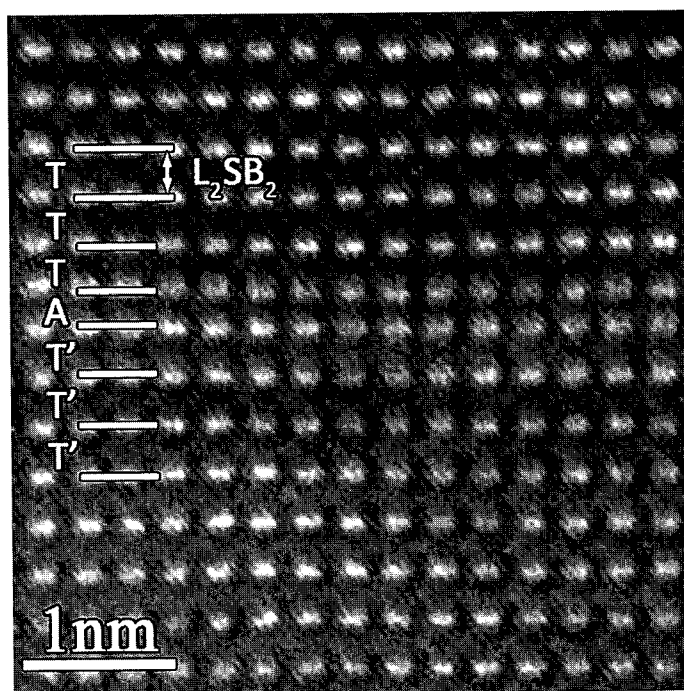


图 4-14 $[100]_{M_3B_2}$ 取向的 HAADF-STEM 像显示 M_3B_2 相中共生了一层反四棱柱。

Fig. 4-14 Atomic resolution HAADF-STEM image along $[100]_{M_3B_2}$ direction displaying the single anti-square prism intergrowth in the M_3B_2 -type boride consisted of trigonal prisms. The stacking sequence of basic polyhedral units (T, T', A) along $[001]_{M_3B_2}$ are indicated. Compared with trigonal prisms designated as T, trigonal prism Tr has a 36.7° rotation along $[001]_{M_3B_2}$ stacking direction.

4.3.5 M_3B_2/M_5B_3 相中的多面体共生

根据以上晶体学考虑可知，三棱柱层与反四棱柱层之间可以很好的连接，也就是说，多面体尺度共生是允许的。由于 M_3B_2 相完全由三棱柱层堆垛而成，故

而可在其堆垛中引入反四棱柱层。图 4-14 的 HAADF-STEM 高分辨像对应于 M_3B_2 相的 $[100]_{M_3B_2}$ 方向。在 $[001]_{M_3B_2}$ 方向上的多面体堆垛情况如图中所标的，可明显看出在三棱柱层中共生了一层反四棱柱。由于反四棱柱的上下两个正方形在 $[001]_{M_3B_2}$ 方向有 36.7° 的旋转，故而，由于反四棱柱的共生，造成了三棱柱排列在 $[001]_{M_3B_2}$ 方向也有了 36.7° 的旋转，即从 T 变成了 T'。通过引入基本多面体结构单元，这种缺陷结构可标示为 TTTAT'T'T'。

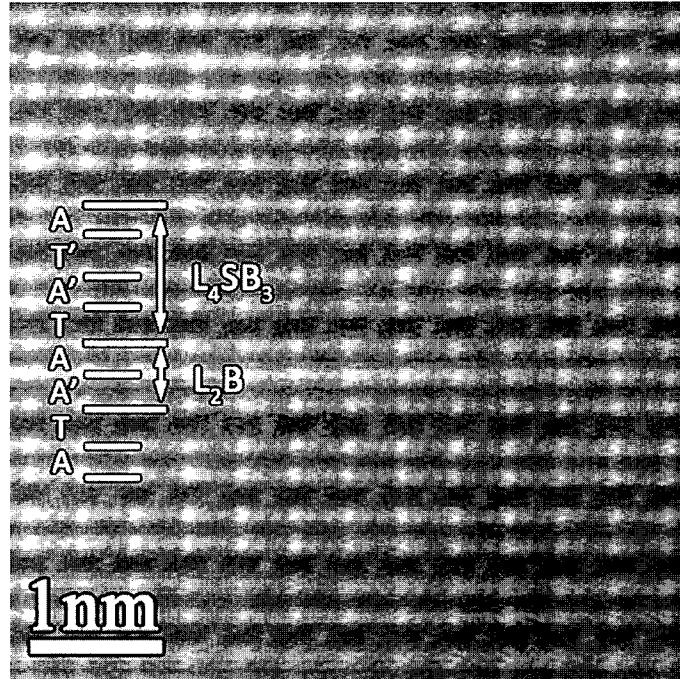


图 4-15 $[110]_{M_5B_3}$ 取向的 HAADF-STEM 高分辨像显示 M_5B_3 相中共生了一层反四棱柱。

Fig. 4-15 Atomic resolution HAADF-STEM image along $[110]_{M_5B_3}$ displaying the single anti-square prism intergrowth in the M_5B_3 -type boride consisted of anti-square prisms and trigonal prisms. The stacking sequence of basic polyhedral units (T, T', A, A') along $[001]_{M_5B_3}$ are indicated. Compared with anti-square prism designated as A, anti-square prism A' has a 36.7° rotation along $[001]_{M_5B_3}$ stacking direction.

对应 M_5B_3 相而言，在 $[001]_{M_5B_3}$ 方向上是由三棱柱与反四棱柱交替堆垛组成的。故而可在其完整堆垛层中引入一层或多层三棱柱和反四棱柱。图 4-15 为 M_5B_3

相在 $[110]_{M_5B_3}$ 方向的原子尺度 HAADF-STEM 像。在 $[001]_{M_5B_3}$ 方向的多面体堆垛情况如图中所标示,可明显看出,在完整的 M_5B_3 相结构中共生了一层反四棱柱,其缺陷结构用基本多面体结构单元可简化标记为 $AT'A'TAA'TA$ 。由于反四棱柱的共生,形成了 AA' 的多面体排列,也就是单胞尺度的 M_2B 相(L_2B)。

图4-16的为 M_5B_3 相在 $[100]_{M_5B_3}$ 方向的 HAADF-STEM 高分辨像。在 $[001]_{M_5B_3}$ 方向的多面体堆垛情况如图中所标示,可明显看出,在完整的 M_5B_3 相结构中共生了两层三棱柱,其缺陷结构用基本多面体结构单元可简化标记为 $AT'A'TAT'T'T'A'$ 。由于三棱柱的共生,形成了 $T'T'T'$ 的多面体排列,也就是小尺度的 M_3B_2 (L_2SB) 相。

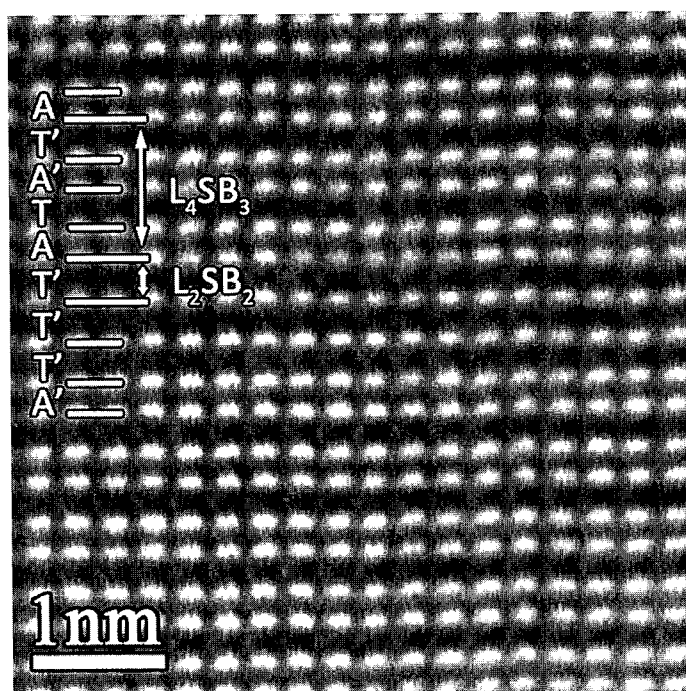


图 4-16 $[100]_{M_5B_3}$ 的 HAADF-STEM 高分辨像显示 M_5B_3 相中共生了两层三棱柱。

Fig. 4-16 Atomic resolution HAADF-STEM image along $[100]_{M_5B_3}$ displaying two trigonal prism layers intergrow in the M_5B_3 -type boride consisted of anti-square prisms and trigonal prisms. The stacking sequence of basic polyhedral units (T, T', A, A') along $[001]_{M_5B_3}$ stacking direction are indicated.

由于三棱柱层与反四棱柱层之间的完美连接，除了多面体尺度共生外，我们在实验中还确定了 M_3B_2 相与 M_5B_3 相之间的大尺度共生，如图 4-17 所示。图 4-17a 和 b 分别对应于 $[100]_{M_5B_3}$ 、 $[110]_{M_5B_3}$ 方向的 HAADF-STEM 高分辨像。各自结构中对应的多面体堆垛情况已在图中标示出。可以看出， M_3B_2/M_5B_3 界面很平直，共格性很好，没有发现失配位错。同时，在图 4-17 中可清晰的显示出 M_3B_2 相与 M_5B_3 相之间结构差异。相对于金属原子 M，由于 B 原子散射能力较弱，故而在 HRSTEM 中没有出现衬度。仅仅考虑金属原子分布，可明显看出，对于 M_3B_2 相而言，每两层小原子(S)之间有一层大原子(L)，而对于 M_5B_3 相而言，每两层小原子层之间有两层大原子层。故而，与 M_3B_2 相比， M_5B_3 相富含大原子，也就是重元素，这就解释了 4.3.2 节所观察到二者成分上的微小差异。

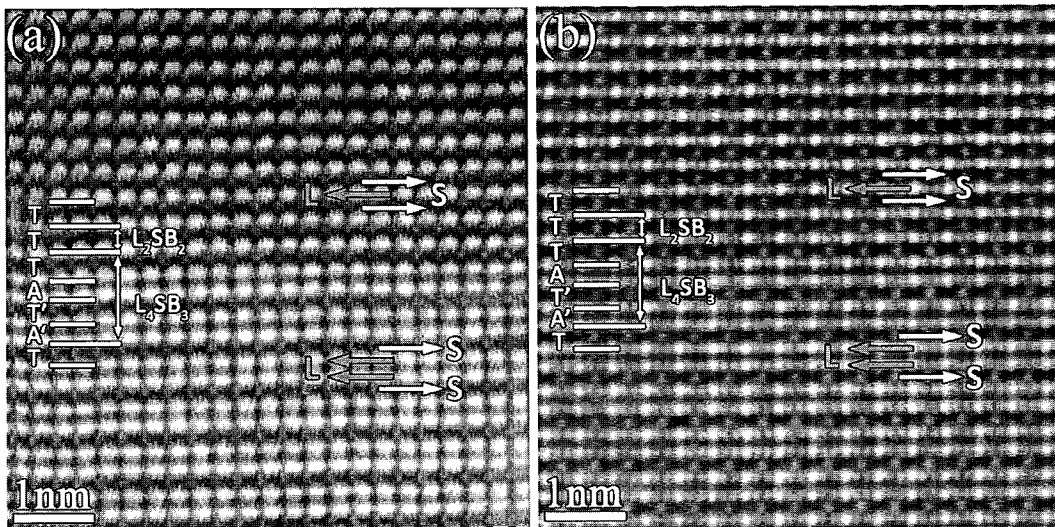


图 4-17 HAADF-STEM 高分辨像显示出 M_3B_2 相与 M_5B_3 之间的大尺度共生。(a) $[100]_{M_3B_2} [100]_{M_5B_3}$; (b) $[110]_{M_3B_2} [110]_{M_5B_3}$ 。

Fig. 4-17 Atomic resolution HAADF-STEM image along (a) $[100]_{M_3B_2}$ or $[100]_{M_5B_3}$ and (b) $[110]_{M_3B_2}$ or $[110]_{M_5B_3}$ displaying the large scale intergrowth of M_3B_2 -and M_5B_3 -type boride. The stacking sequence of basic polyhedral units (T, T', A, A') for M_3B_2 and M_5B_3 along $[001]$ are indicated. The red and green arrows in a-b indicate large metal atoms layer (designated as L) and small metal atoms layer (designated as S) respectively.

同样的, 对于多面体尺度共生而言, 也对应着微小的成分差异。图 4-9l 中 M_3B_2 相内部的衬度对应于衍衬效应。而由于成分差异及残余的衍衬效应, 会在 HAADF 模式中造成复杂的衬度, 如图 4-9a 中 M_3B_2 相内部条状衬度。由于 EDX 探测效率低, 这种由于多面体共生造成的微小成分差异并没有在图 4-9f-k 中显示出来。相对于 EDX, EELS 分析具有更高的探测效率, 这种优势对于核损失峰低的元素如 Cr、B 更明显, 如图 4-9m 和 o 所示。而对于核损失峰高的元素如 W, 由于背底信号强, 这种微小成分差异没有被探测出来, 如图 4-9n 所示。

4.4 小结

基于以上实验结果和分析, 本章的主要结论如下:

1. 对于单晶高温合金样品, TLP 连接后在中间填充料及其附近母材内部析出大量的 M_3B_2 (D5a 结构, 空间群为 $P4/mbm$, 晶格常数为 $a=5.7 \text{ \AA}$, $c=3.0 \text{ \AA}$)、 M_5B_3 (D8₁ 结构, 空间群为 $I4/mcm$, 晶格常数为 $a=5.7 \text{ \AA}$, $c=10.4 \text{ \AA}$) 型硼化物。两种硼化物金属成分包含都大量 W、Cr, 微量 Mo, 极少量 Co 元素。其金属组成元素可分为两类, 即原子半径大的重元素 W, Mo (用 L 标示), 原子半径相对较小的轻元素 Cr, Co (用 S 标示)。相对于 M_3B_2 相, M_5B_3 相更富含重元素。
2. 对于 M_3B_2 、 M_5B_3 、 M_2B 型硼化物而言, 三者之间具有紧密的联系。 M_3B_2 相完全由三棱柱层在 $[001]_{M_3B_2}$ 方向上堆垛而成, 可以简化表示 TTT 或者 $T'T'T'$ 。而 M_2B 相完全由反四棱柱层在 $[001]_{M_2B}$ 方向上堆垛组成, 可以简化表示为 $AA'AA'A$ 。 M_5B_3 相则由三棱柱和反四棱柱在 $[001]_{M_5B_3}$ 方向上交叉堆垛组成, 可以简化表示为 $AT'A'TAT'$ 。其中 T、T' 代表三棱柱层, A、A' 代表反四棱柱层, 相对于 T、A, T'、A' 分别绕 $[001]$ 方向旋转了 36.7° 。三者晶格常数之间的紧密联系可以表述为, M_3B_2 、 M_5B_3 、 M_2B 相 a 轴长度近似相等, M_5B_3 的 c 轴长度约等于 M_2B 相 c 轴长度与 M_3B_2 的 c 轴长度的 2 倍的和。此外, 这种硼化物之间的紧密联系也暗示三者之间可能的共生, 其取向关系为 $[100]_{M_3B_2} // [100]_{M_2B} // [100]_{M_5B_3}$ 、 $[010]_{M_3B_2} // [010]_{M_2B} // [010]_{M_5B_3}$ 、 $[001]_{M_3B_2} // [001]_{M_2B} // [1001]_{M_5B_3}$ 。

3. M_3B_2 、 M_5B_3 型硼化物中两类金属原子都是有序分布的。故而更确切的讲，以上两种硼化物需按三元硼化物对待。对于 M_3B_2 相而言，其有序形式为 L_2SB_2 。对于 M_5B_3 相而言，其有序形式为 L_4SB_3 。这种有序本质上是 M_3B_2 、 M_5B_3 相单胞内部的 Wyckoff 位置有序。 M_3B_2 、 M_5B_3 相其单胞均包含两类 Wyckoff 位置，其对应另外一种有序形式分别为 LS_2B_2 、 LS_4B_3 。可能由于能量上不稳定原因，实验上没有发现另外两种有序形式，即 LS_2B_2 、 LS_4B_3 不常见。

4. 有序的 M_3B_2 (L_2SB_2)、 M_5B_3 (L_4SB_3) 型硼化物在 (001) 面上的缺陷其本质上对应着不同形式的多面体共生。 L_2SB_2 相在 $[001]_{M_3B_2}$ 方向上，可以共生一层反四棱柱，其缺陷形式可描述为 $TTTAT'T'T'$ 。 L_4SB_3 相在 $[001]_{M_5B_3}$ 方向上，可共生一层反四棱柱，其缺陷形式可描述为 $AT'A'TAA'TA$ ，也可共生两层反四棱柱，其缺陷形式可描述为 $AT'A'TA T' T' T'A'TA$ 。在 L_4SB_3 相中由于多面体共生会产生局部的 L_2SB_2 、 L_2B 相。除了局部多面体共生外，实验上还观察到了 M_3B_2 (L_2SB_2) 与 M_5B_3 (L_4SB_3) 相之间的大尺度共生，由于多面体之间的紧密衔接，各种缺陷位置处 B 原子的局部配位多面体并没有改变，故以上缺陷包括大尺度共生在能量上也是合理的。可能相对于 Cr 元素，合金中 W、Mo 含量相对比较少，故而实验上没有发现大尺度的 L_2B 相。

5. 仅考虑金属原子骨架， M_3B_2 (L_2SB_2)、 M_5B_3 (L_4SB_3) 的结构特征可描述为，在 (001) 面堆垛上， M_3B_2 相内每两层小原子之间有一层大原子，而 M_5B_3 相内每两层小原子之间有两层大原子。故而，相对于 M_3B_2 相， M_5B_3 更富含重元素。

第五章 $M_{23}C_6$ 型碳化物的电子显微学再认识

5.1 引言

对于高温合金而言, 微量碳的加入具有净化合金熔体、减少晶界缺陷、强化晶界等作用, 故而几乎所有牌号的商用高温合金都加入微量碳。由于碳元素在高温合金基体中的固溶度非常低, 在长期服役过程中, 往往会以析出相的形式存在, 而且这些析出相往往对力学性能具有重要的影响^[198-202]。尽管 $M_{23}C_6$ 型碳化物是一个非常经典的物相, 但是研究人员对其认识仍然停留在亚微米尺度。首先, 高温合金中析出的 $M_{23}C_6$ 相与基体往往保持一种非常好的立方-立方取向关系^[113], 但是否仅存在这一种位向关系是值得我们思考的, 因为对于第二相而言, 位向关系是一个非常基本的描述参数。且由于常规电镜的分辨率限制, 对于析出相与基体间的界面特征, 仍然缺乏精细的结构信息, 而这些精细的结构特征对于第一原理及大尺度的模拟而言是至关重要的。其次, 人们通常认为 MC 型碳化物在长期服役过程中是不稳定的, 往往存在多种形式的分解, 但对于 $M_{23}C_6$ 型碳化物的稳定性仍缺乏一个较详细的讨论^[203-205]。基于以上两个问题的深入认识, 可以帮助我们更好的理解材料科学中结构与性能之间的联系。故而, 带着以上两个问题, 我们利用常规电镜和先进的像差校正电镜对高温合金中析出的 $M_{23}C_6$ 型碳化物进行了系统的电子显微学研究, 相关结果将在本章论述。

5.2 实验方法

本章涉及到的原始样品均为 A 组样品。TEM 平面样品用 Gatan 691 减薄, 减薄条件为 5 kV, 7°、6°各减 40 min, 5°减出孔后, 3°扫 10 min。电子衍射图谱 (EDP) 及形貌相在 JEM2010(HR) 上获得, 操作电压为 200 kV。高角环形暗场像 (HAADF) 像、X 射线能量分散谱 (EDX) 和电子能量损失谱 (EELS) 及 STEM-HAADF 高分辨像在 Titan³™ G² 60-300 上获取, 该电镜电子光源为高亮度场发射电子枪, 安装了 CEOS 公司研发的探针校正器和图像校正器, 操作电压为 300 kV, 拍摄原子尺度 Z-衬度像时, 电子束汇聚角约为 25 mrad, 束斑直径在 1 Å

以下, 所对应的 HAADF-STEM 分辨率优于 $0.8 \text{ \AA}$ 。用于球差校正电镜的实验样品, 在观察前用离子键薄仪在 5° 、 1 kV 条件下扫 20 min , 尽可能去除薄区边缘非晶。为防止样品碳污染, 试样在装入 TEM 前经过 Gatan Solarus 950 等离子仪清洗。为了消除平面样品表面的非晶效应, 所有 HRTEM 像均进行了平均背底扣除滤波(ABSF)或 Winener 滤波^[160]。至于 HR(S)TEM 的投影方向, 是通过 HR(S)TEM 进行快速傅里叶(FFT)变换得到的频谱进行标定而确定的。晶体结构模型的建立及后续的电子衍射模拟分别利用了 Crystalmaker 和 SingleCrystal 软件。

5.3 实验结果与讨论

5.3.1 $M_{23}C_6$ 与基体间的取向关系

首先, 我们在此简单讨论下 $M_{23}C_6$ 碳化物与 M_6C 碳化物之间的鉴别问题。 $M_{23}C_6$ 相具有面心立方结构, 晶格常数约为 $10.6 \text{ \AA}$, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 而 M_6C 相为复杂面心立方结构, 晶格常数约为 $11 \text{ \AA}$, 空间群为 $Fd\bar{3}m$ 。原则上讲, 可以通过成分分析来区分二者, $M_{23}C_6$ 相主要富含 Cr 元素, 而 M_6C 相主要富含 W、Mo 元素, 但更具有说服力的鉴别方法还是二者在电子衍射上的差异。考虑到这些物相在不同合金体系中金属元素的复杂性造成以上两相的晶格常数差异的波动以及电子衍射的测量误差, 仅仅通过标定电子衍射确定出的晶格常数来区分二者显然是不合理的。我们只有通过 $M_{23}C_6$ 与 M_6C 相的电子衍射消光规律来鉴别。

空间群为 $Fm\bar{3}m$ 的结构中只存在点阵消光, 即 $h+k+l=\text{偶数}$ 的晶面才出现。而对于空间群 $Fd\bar{3}m$, 除了需满足面心立方的消光条件($h+k+l=\text{偶数}$ 出现)外, 还需满足由于 $\{001\}_{M_6C}$ 面上的 d 滑移面造成的结构消光条件, 即 $h+k=4n$, $k+l=4n$, $h+l=4n$ 衍射点才出现, 其中 n 为整数。尽管以上两空间群的消光条件差异很大, 但考虑到电子衍射中的动力学效应, 二次衍射往往是很常见的, 这样就会造成 $M_{23}C_6$ 与 M_6C 相的电子衍射在相当多的晶带轴方向的衍射斑分布特征是一样的。如图 5-1b 和 5-1d, 尽管 5-1d 中 $(200)_{M_6C}$ 斑点在模拟条件下由于消光是不出现的, 但实际情况下由于二次衍射效应是出现的, 这样的话其电子衍射特征与 $M_{23}C_6$ 的 $[011]_{M_{23}C_6}$ 轴衍射是不可区分的。而唯一差别比较大的晶带轴为二者的 $\langle 100 \rangle$

取向,如图 5-1a 和 5-1b 所示,由于 M_6C 中 d 滑移面造成的结构消光,在 $[001]_{M_6C}$ 晶带轴的衍射中, $(200)_{M_6C}$ 、 $(600)_{M_6C}$ 、 $(020)_{M_6C}$ 、 $(060)_{M_6C}$ 等衍射斑点系统的缺失。需要指出的是,通过大量电子衍射分析,我们的样品无论是在标准热处理条件下,还是长期时效条件下,都没有观察到 M_6C 的析出,仅仅只有 $M_{23}C_6$ 型碳化物,这可能与我们的合金体系有关,故而在以下电子衍射的分析过程中我们就不讨论 M_6C 的可能性。

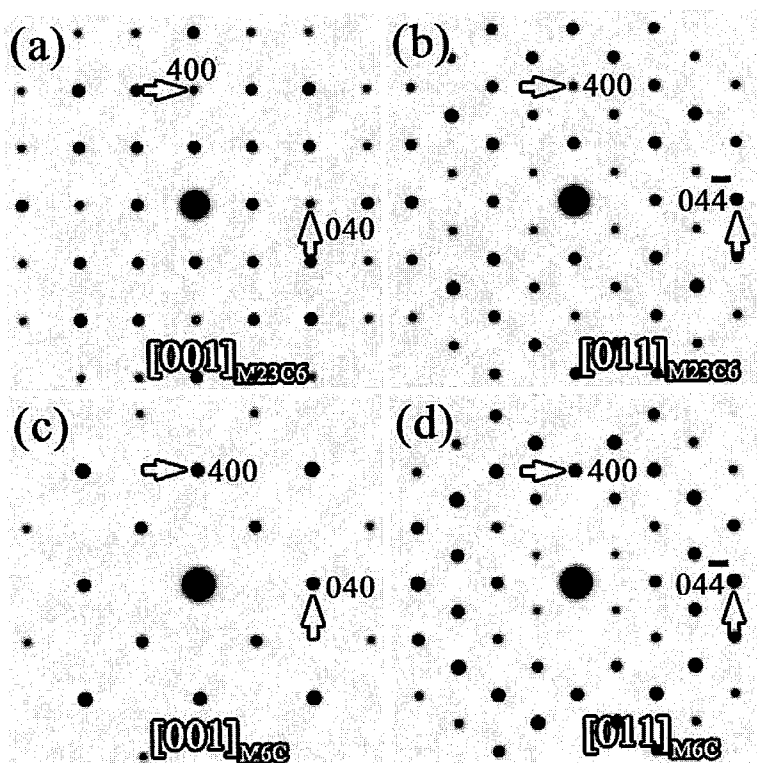


图 5-1 模拟电子衍射衍射斑沿(a) $[001]_{M_{23}C_6}$, (b) $[011]_{M_{23}C_6}$, (c) $[001]_{M_6C}$ 和(d) $[011]_{M_6C}$, 显示出 $M_{23}C_6$ 与 M_6C 相之间衍射特征的相似性。

Fig. 5-1 Simulated EDPs along (a) $[001]_{M_{23}C_6}$, (b) $[011]_{M_{23}C_6}$, (c) $[001]_{M_6C}$ and (d) $[011]_{M_6C}$ zone-axis displaying the similarity for the characteristics of diffraction between $M_{23}C_6$ and M_6C phase.

至于 $M_{23}C_6$ 相的析出位置,除在晶界析出外(如图 5-2a),也常常在晶内析出(如图 5-2d)。同时,高温合金中析出 $M_{23}C_6$ 相往往与基体之间具有确定的位向关系。图 5-2b 的复合电子衍射拍自于图 5-2a 中 $M_{23}C_6$ 相与基体晶粒 I 的复合区域,

表观上看其衍射斑点强度特征可以分为三类，其中最强斑点可标定为 γ 相的 $[001]_{\gamma}$ 晶带轴，最强斑点与最弱斑点在一起可标定为 γ' 相的 $[001]_{\gamma'}$ 晶带轴，最强斑点与中强度斑点可一起组成了 $M_{23}C_6$ 相的 $[001]_C$ 晶带轴，其中下标 C 代表 $M_{23}C_6$ 型碳化物。根据以上复合衍射特征，可以明显的确定 $M_{23}C_6$ 相与基体的立方-立方取向关系。图 5-2c 示意图与图 5-2b 对应，可以更好的显示出这种复合特征。

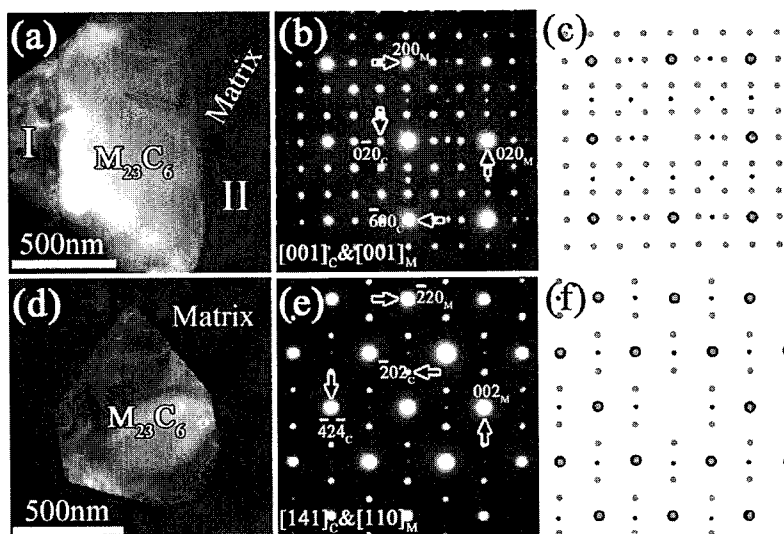


图 5-2 (a)与(d) TEM 暗场像分别显示出 $M_{23}C_6$ 相在基体的晶界与晶内析出，其中 (a)中 I 与 II 分别表示两个基体晶粒。(b) 沿 $[001]_C/[001]_M$ 的复合衍射对应于(a)中 $M_{23}C_6$ 与晶粒 I 复合区域。(e) 沿 $[141]_C/[110]_M$ 的复合衍射对应于(d)中 $M_{23}C_6$ 与基体复合区域。(c)与(f)示意图分别对应于(b)与(e)的复合衍射，其中透射斑被移除，红色与黑色标示衍射斑点分别对应 $M_{23}C_6$ 相和基体。

Fig. 5-2 Dark field (DF) image showing the $M_{23}C_6$ carbide precipitated (a) along grain boundary and (d) in grain interior. The number I and II in (a) represents two grains of matrix (M). (b) Composite EDP obtained from the region containing $M_{23}C_6$ (C) and grain I along $[001]_C/[001]_M$. (e) Composite EDP obtained from the region containing $M_{23}C_6$ and matrix along $[141]_C/[110]_M$ zone-axis. (c) and (f) schematic diagram corresponds to (a) and (c) composite EDP respectively, in which the transmission spots are omitted. Moreover, the black and red spots indicate reflections of matrix and $M_{23}C_6$ carbide respectively.

除了立方-立方位向关系外，我们在实验中还发现了一个文献中没有报道过的位向关系，其复合衍射特征如图 5-2e 所示。图 5-2e 复合衍射拍自于图 5-2d 中 $M_{23}C_6$ 相与基体的复合区域，表观上看其衍射斑特征也分为三类，其中最强斑点与最弱斑点共同组成了基体(包括 γ 和 γ' 相)的 $[110]_M$ 晶带轴，下标 M 代表基体。对于立方-立方位向关系，基体的 $[110]_M$ 晶带轴应对应 $M_{23}C_6$ 相的 $[110]_M$ 取向，很显然，图 5-2e 复合衍射并非此情况。相反，图 5-2e 中最强斑点与中强度斑点共同组成了 $M_{23}C_6$ 相的 $[141]_C$ 晶带轴，其与基体的复合衍射特征的示意表示如图 5-2f 所示。很明显，在图 5-2e 中与 $(002)_M$ 斑点对应的是 $M_{23}C_6$ 相的 $(4\bar{2}4)_C$ ，这也是可以理解的，在立方-立方关系中， $(002)_M$ 斑点对应的是 $M_{23}C_6$ 相的 $(006)_C$ ，而 $(4\bar{2}4)_C$ 晶面与 $(006)_C$ 晶面具有相同的面间距。

为了更系统的分析 $M_{23}C_6$ 相与基体间这种新的位向关系，我们进行了大量的电子衍射分析，其典型的复合衍射特征如图 5-3a 至 d 所示。图 5-3a、b、c、d 复合衍射中，基体相分别可以标定为 $[\bar{2}\bar{2}1]_M$ 、 $[\bar{2}11]_M$ 、 $[\bar{1}01]_M$ 、 $[411]_M$ 晶带轴，而对应的 $M_{23}C_6$ 相衍射可以分别标定为 $[0\bar{1}0]_C$ 、 $[\bar{1}\bar{1}2]_C$ 、 $[0\bar{1}1]_C$ 、 $[110]_C$ 取向。考虑到 $M_{23}C_6$ 相与基体都是立方点阵，且基于图 5-2e、图 5-3a 至 5-3d 复合衍射特征，我们可以采用 Goux 方法来阐述其位向关系的本质，寻找到两相之间共同的旋转轴及旋转角。在图 5-2e 中，基体的 $[110]_M$ 晶带轴对应着 $M_{23}C_6$ 相的 $[141]_C$ 晶带轴，因此，二者共同的晶带轴 $[uvw]$ 应与 $[110]$ 和 $[141]$ 方向间的夹角相同。同时，对比图 5-2e 和图 5-3a 可以发现，二者具有共同的晶面 $(\bar{2}02)_C$ 和 $(\bar{2}20)_M$ ，因此我们可以在立方晶系(001)面极射赤平投影图上构建出 $(\bar{2}02)_T$ 和 $(\bar{2}20)_T$ 迹线，其中 T 代表各自晶面在(001) 极射赤平投影图上形成的迹线，如图 5-2e 所示。由于 $(\bar{2}02)_C$ 与 $(\bar{2}20)_M$ 具有对应性，故而 $M_{23}C_6$ 相与基体共同的晶带轴 $[uvw]$ 应该在 $(\bar{2}02)_T$ 与 $(\bar{2}20)_T$ 的平分线上，即 $(\bar{2}11)_T$ 上，如图 5-3e 中所标示。同样，对比图 5-3c 和 d 可以发现，二者具有共同的晶面 $(\bar{2}20)_C$ 和 $(02\bar{2})_M$ ，因此我们可以在立方晶系(001)面极射赤平投影图上构建出 $(\bar{2}20)_T$ 和 $(02\bar{2})_T$ 迹线，如图 5-3e 所示。由于 $(\bar{2}20)_C$ 和 $(02\bar{2})_M$ 具有对应性，故而 $M_{23}C_6$ 相与基体共同的晶带轴 $[uvw]$ 应该在 $(\bar{2}20)_T$ 和 $(02\bar{2})_T$ 的平分线上，即 $(\bar{1}2\bar{1})_T$ 上，如图 5-3e 中所标示。也就是说，

对于这种新的位向关系， $M_{23}C_6$ 相与基体共同的晶带轴 $[uvw]$ 应该在 $(\bar{2} 11)_T$ 和 $(\bar{1} 2 \bar{1})_T$ 上，即二者的交点 $[111]$ 处。同时，根据图 5-3b 复合衍射可知， $[0\bar{1}1]$ 与 $[\bar{1}01]$ 方向包含二者共同的 (111) 面，可以确定对于这种新型取向关系，旋转角为 60° 。为了更清晰的显示出这种新取向关系之间的对应关系，我们做立方晶系的 (111) 平面的极射赤平投影图，如图 5-3f 所示。可知当 $M_{23}C_6$ 相点阵固定后，将 $M_{23}C_6$ 相点阵绕 $[111]$ 方向顺时针旋转 60° 得到对应的基体点阵。而对于单一立方晶系的物相，绕 $[111]$ 方向旋转 60° 后所得到的对应关系为孪晶关系，故而我们将 $M_{23}C_6$ 相与基体间这种新的取向关系，称为孪晶相关取向关系。这种关系可以用以下平行关系来描述，即 $[111]_C//[111]_M$ ， $[1\bar{1}0]_C/[0\bar{1}1]_M$ 和 $[\bar{1}\bar{1}2]_C/[\bar{2} 11]_M$ 。其实在合金钢中曾经报道过 M_6C 碳化物与基体间的一种新的取向关系，即 $[111]_{M_6C}/[111]_\gamma$ ， $[110]_{M_6C}/[411]_\gamma$ 和 $[010]_{M_6C}/[22\bar{1}]_\gamma$ ^[206-208]，其本质上就是孪晶相关的位向关系。

为了更简洁描述这种方向及晶面在两种结构之间的对应关系，我们可以采纳 Redjaimia 等人^[209]引入的矩阵分析。这样的话，就可以通过矩阵运算，很方便的得到两种物相晶面及晶向间的对应关系，具体形式如下。

$$(hkl)_{M_{23}C_6} // M (hkl)_M \quad (hkl)_M // M^{-1} (hkl)_{M_{23}C_6}$$

$$[uvw]_M // M^t [uvw]_{M_{23}C_6} \quad [uvw]_{M_{23}C_6} // (M^t)^{-1} [uvw]_M.$$

其中 M 是一个基础矩阵， M^t 与 M^{-1} 分别代表矩阵 M 的转置及逆矩阵。基于实验中确定的平行关系，即 $[111]_C/[111]_M$ ， $[1\bar{1}0]_C/[0\bar{1}1]_M$ 和 $[\bar{1}\bar{1}2]_C/[\bar{2} 11]_M$ ，可以得到矩阵 M 具有以下形式，即

$$M = \begin{pmatrix} 2 & -1 & 2 \\ 2 & 2 & -1 \\ -1 & 2 & 2 \end{pmatrix}.$$

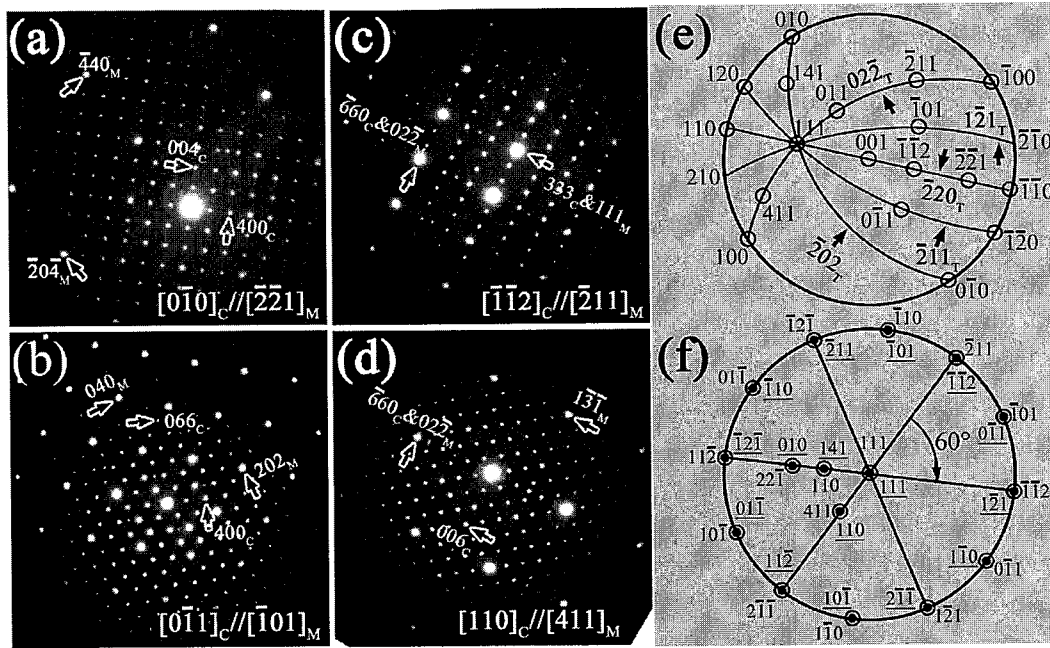


图 5-3 包含 $M_{23}C_6$ 相与基体的复合电子衍射分别对应 (a) $[0\bar{1}0]_C//[2\bar{2}1]_M$, (b) $[\bar{1}\bar{1}2]_C//[2\bar{1}1]_M$, (c) $[0\bar{1}1]_C//[1\bar{0}1]_M$ (d) $[110]_C//[411]_M$ 晶带轴。(e) 立方晶系的(001)极射赤平投影图, 其中 $(\bar{2}02)_T$, $(\bar{2}20)_T$, $(02\bar{2})_T$, $(\bar{2}11)_T$ 和 $(\bar{1}2\bar{1})_T$ 标示各自晶面的迹线。(f) 立方晶体的(111)极射赤平投影图显示出 $M_{23}C_6$ 相与基体间的这种孪晶相关的新取向关系, 其中 hkl 标示基体晶面, $\underline{hkl}$ 标示 $M_{23}C_6$ 相晶面。

Fig. 5-3 Composite EDPs between $M_{23}C_6$ and matrix along different zone-axes: (a) $[0\bar{1}0]_C//[2\bar{2}1]_M$, (b) $[\bar{1}\bar{1}2]_C//[2\bar{1}1]_M$, (c) $[0\bar{1}1]_C//[1\bar{0}1]_M$ and (d) $[110]_C//[411]_M$. (e) The (001) stereographic projection describing the Guox analyses of EDPs displayed in Fig 5-2e and Fig.5-3a-d, in which the $(\bar{2}02)_T$, $(\bar{2}20)_T$, $(02\bar{2})_T$, $(\bar{2}11)_T$ and $(\bar{1}2\bar{1})_T$ denoted curves represent five traces of respective planes. (f) The (111) standard superimposed $M_{23}C_6$ /matrix stereogram describing the twin-related crystallographic OR between $M_{23}C_6$ carbide and matrix (hkl : matrix, $\underline{hkl}$: $M_{23}C_6$).

在实验过程中, 我们还发现一个有趣的现象。对于标准热处理后的样品, $M_{23}C_6$ 相的含量很少, 但其与基体基本都保持立方-立方的取向关系, 而没有发现这种新确定的孪晶相关的取向关系。而在长期时效的样品, 基体中析出大量的 $M_{23}C_6$ 相。尽管立方-立方、孪晶相关的位向关系在长期时效样品中都很常见, 但

孪晶相关的位向关系出现的几率明显较立方-立方位向关系小很多，故而，我们准备从 $M_{23}C_6$ 相与基体间的界面特征来讨论这个现象。首先，需要明确的是实验中观察到的 $M_{23}C_6$ 相基本上与基体都具有确定的位向关系，要么是立方-立方关系，要么为孪晶相关位向关系，且 $M_{23}C_6$ 析出相绝大部分都具有明显的块状特征，与基体间的界面绝大多数都是很平直的，如图 5-2a 和 d 所示。

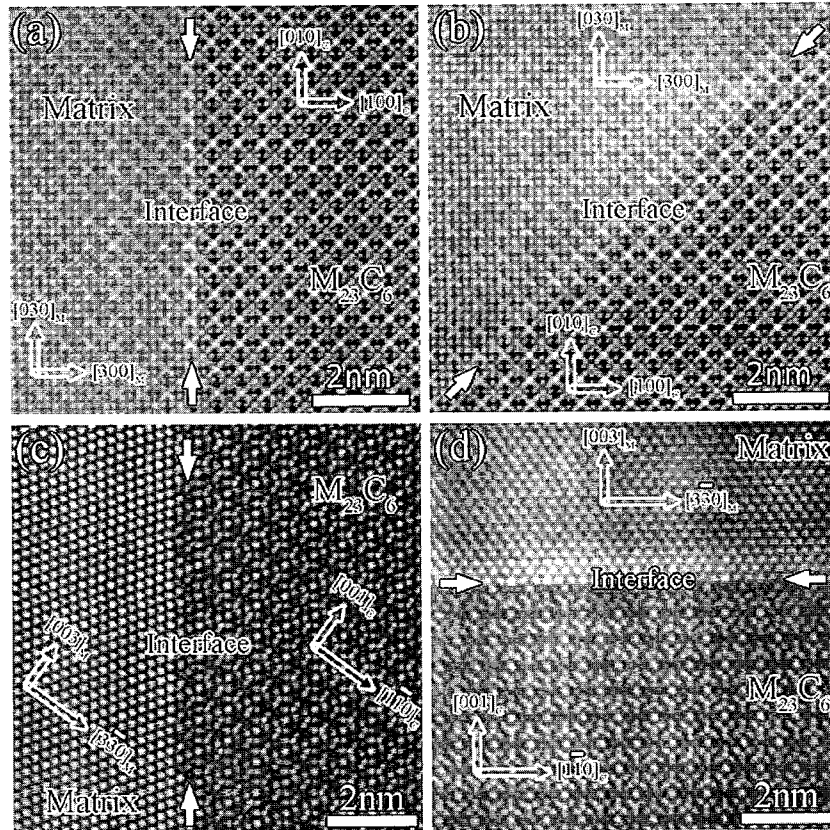


图 5-4 原子尺度高角环形暗场像沿(a), (b) $[001]_C/[001]_M$ 和(c), (d) $[110]_C/[110]_M$ 晶带轴显示出 $M_{23}C_6$ 相与基体保持立方-立方位向关系时二者低指数晶面之间的连接特征。

Fig. 5-4 Atomic resolution HAADF-STEM images viewed along (a), (b) $[001]_C/[001]_M$ and (c), (d) $[110]_C/[110]_M$ zone-axis displaying different interfacial types between $M_{23}C_6$ carbide and matrix with the cube-on-cube crystallographic OR. The crystallographic directions along the projected direction in $M_{23}C_6$ carbide and matrix, and location of the interface are all indicated.

对应立方-立方取向关系, $M_{23}C_6$ 相与基体间的典型界面特征如图 5-4a 至 d 的 HAADF 高分辨像所示。图 5-4a、b 的原子像是从 $[001]_M/[001]_C$ 入射, 可以看出 $M_{23}C_6$ 相与基体间界面主要通过一些低指数面连接, 如 $(100)_{M/C}$ (图 5-4a)、 $(1\bar{1}0)_{M/C}$ (图 5-4b)。同样的, 图 5-4c、d 的原子像是从 $[110]_C/[110]_M$ 入射, 也可以看出 $M_{23}C_6$ 相与基体间界面间的低指数面连接特征, 如 $(1\bar{1}1)_{M/C}$ (图 5-4c)、 $(001)_{M/C}$ (图 5-4d)。总体上讲, 对于立方-立方关系, $M_{23}C_6$ 相与基体往往倾向以低指数界面如 $\{100\}_{M/C}$ 、 $\{110\}_{M/C}$ 、 $\{111\}_{M/C}$ 连接。

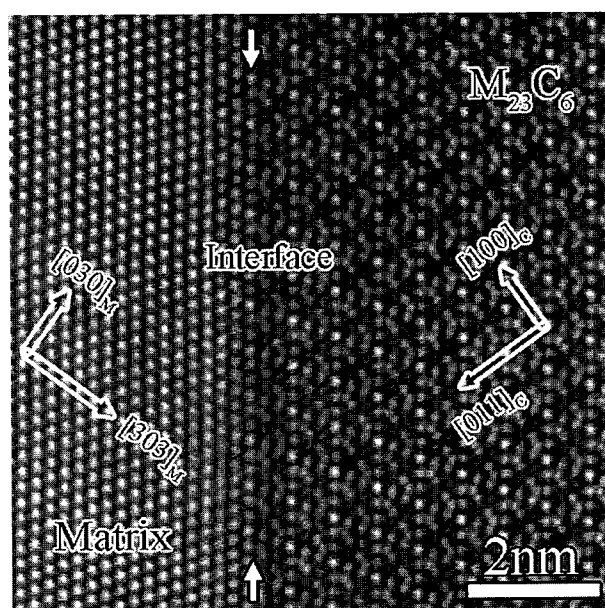


图 5-5 原子尺度高角环形暗场像沿 $[0\bar{1}1]_C/[101]_M$ 晶带轴显示出 $M_{23}C_6$ 相与基体保持孪晶相关位向关系时二者之间低指数晶面之间的连接特征。

Fig. 5-5 Atomic resolution HAADF-STEM image projected along $[0\bar{1}1]_C/[101]_M$ zone-axis showing the interface between $M_{23}C_6$ carbide and matrix with the twin-related OR. The crystallographic directions along the projected direction in $M_{23}C_6$ carbide and matrix, and location of the interface are all indicated.

而对于孪晶相关的取向关系, 如图 5-5 的 HAADF 高分辨所示, 其低指数连接特征只有一种情况, 即 $\{111\}_{M/C}$ 连接面, 从 $[0\bar{1}1]_C/[101]_M$ 方向入射能很清晰的显示此种情况。通常来讲, 两相之间的界面为低指数连接时, 相对于高指数连接

具有较低的界面能。因此可以推断出，当 $M_{23}C_6$ 相与基体保持立方-立方位向关系时， $M_{23}C_6$ 相与基体间的界面能总体上具有较低的值。而对于孪晶相关位向关系，考虑到其低指数连接的可能性远小于立方-立方位向关系，故而当 $M_{23}C_6$ 相从基体中以孪晶关系析出时，其总体界面能具有较高的值。考虑到界面能量上的差异， $M_{23}C_6$ 相从基体中析出时易于形成立方-立方关系，也就是说立方-立方关系在实验中遇到的概率更高。需要指出的是，尽管 $M_{23}C_6$ 与基体间的界面在宏观上看往往是一些高指数晶面，但是这些宏观高指数晶面在原子尺度下往往是由以上给出的低指数面组成，同时包含一定数量的台阶。

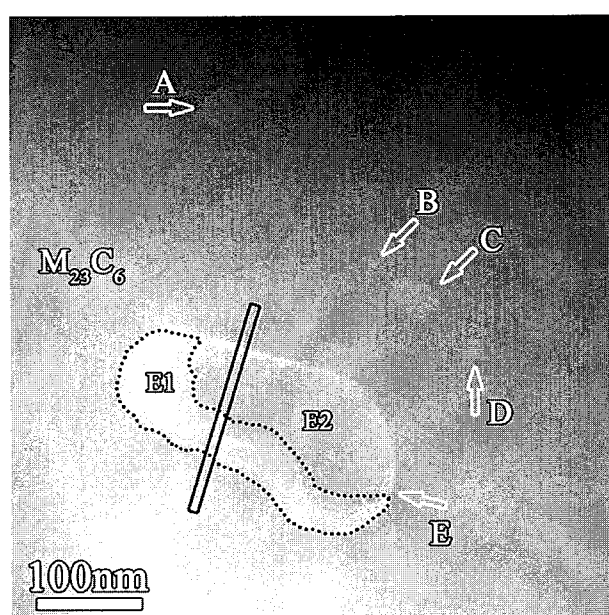


图 5-6 低倍的 HAADF 像显示出 $M_{23}C_6$ 晶粒内的衬度不均匀性。A-E 标记了一些典型微区，区域 E 又被划分为 E1、E2 两个微区，点线给出了二者大致的边界。

横跨 E1、E2 的直线给出了线扫对应区域。

Fig. 5-6 A high magnification HAADF image displaying the contrast inhomogeneity inside $M_{23}C_6$ grain. Five characteristic areas inside $M_{23}C_6$ grain are denoted by A, B, C, D, E respectively. As for the area E, it is divided into two parts named as E1 and E2 with the contour outlined by dot line. The hollow line represents the EDX line-scan area.

5.3.2 $M_{23}C_6$ 晶粒内的衬度不均匀性

在 HAADF 模式下, $M_{23}C_6$ 晶粒内往往出现一些衬度的不均匀性, 如图 5-6 所示, A-E 标记了 5 个特征区域, 其中区域 E 又被划分为 E1、E2 两个微区。仅仅从衬度上分析, A-D、E1 具有相似的衬度特征, 而 E2 与 $M_{23}C_6$ 晶粒有相似的衬度特征。为了更系统阐述这些衬度不均匀性的起源, 我们进行了更细致的结构与成分分析。

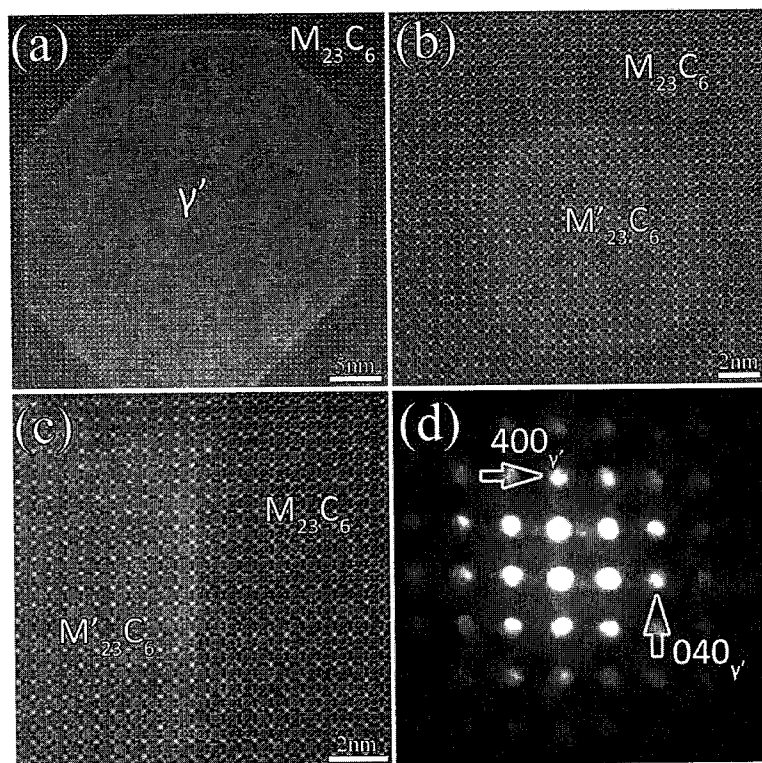


图 5-7 (a)-(c) 的 HAADF 高分辨像分别对应图 5-6 中 A、B、C 区域。(d) 对应 E2 区域的微衍射, 其晶带轴为 $[001]_{\gamma'}$ 。

Fig. 5-7 (a)-(c) Atomic resolution HAADF-STEM image corresponds to area A, B and C respectively displaying the structural characteristic for above areas. (d) Electron diffraction obtained from area E2 displaying the structural feature of γ' phase.

图 5-7a 至 5-7c 高分辨像分别对应图 5-6 中 A、B、C 微区。图 5-7a 中内部析出相的结构特征可以标记为 γ' 相, 且该相与 $M_{23}C_6$ 保持非常好的立方-立方位向关系, 界面为非常平直的低指数面, 如 $\{100\}_{M/C}$, $\{110\}_{M/C}$ 。而图 5-7b 和 5-7c

所给出的微区与 $M_{23}C_6$ 晶粒具有相同的结构特征，仅仅在衬度上有微小的差异。图 5-7d 所显示的微衍射是在扫描透射模式下拍摄的，对应图 5-6 中的 E2 位置，根据其特征，可以明显确定 E2 区域为 γ' 相。此外，详细的数据分析显示微区 D、E1 也与 $M_{23}C_6$ 具有相似的晶体结构(具体结果没有给出)。概括的讲，微区 A、E2 对应的结构为 γ' 相，微区 B、C、D、E1 与 $M_{23}C_6$ 基体晶粒具有相同的结构特征。

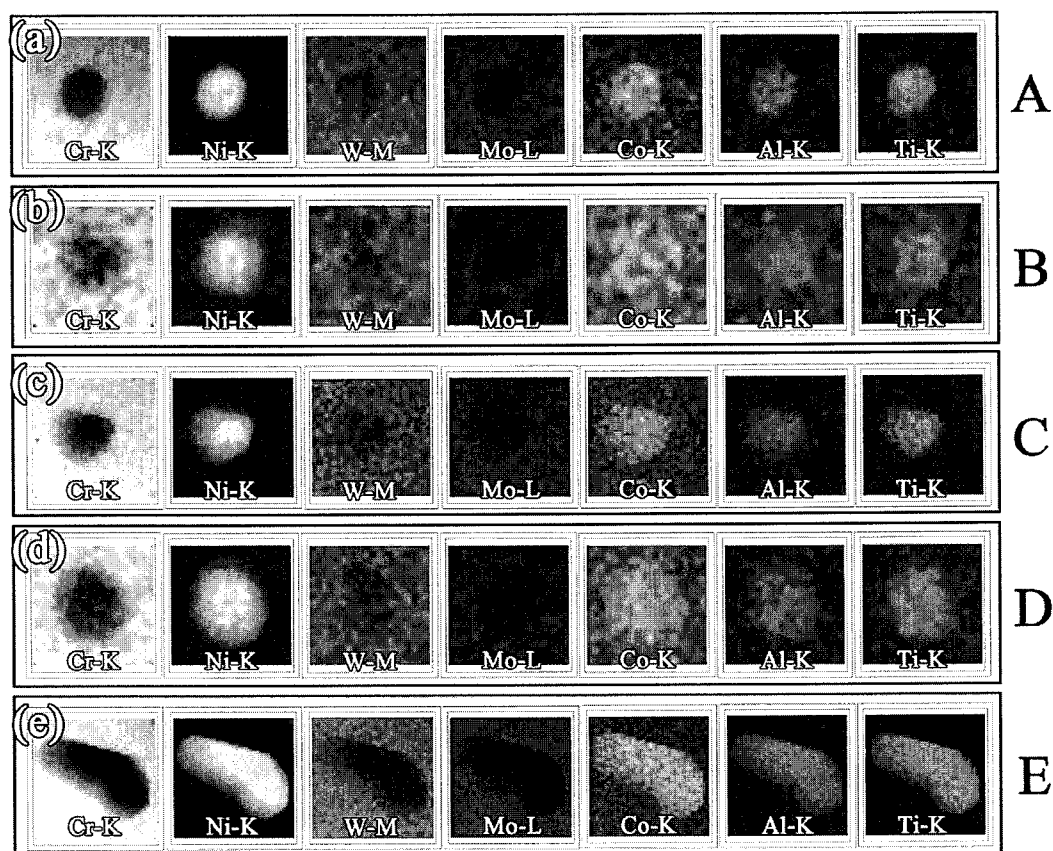


图 5-8 (a)-(e) HAADF 模式下的 EDX 面扫图分别对应图 5-6 中 A、B、C、D、E 区域。(a)-(e)图经过不等比例的放大，不反应实际尺寸。

Fig. 5-8 (a)-(d) EDX map obtained from area A, B, C, D, E corresponding displaying the chemical characteristics for above areas.

根据 HAADF 像的成像理论可知，高角环形暗场像的衬度与平均原子序数 Z 、样品厚度、应变等具有紧密的联系^[210-215]。图 5-6 中 A、B、C、D、E1 明显较 $M_{23}C_6$ 晶粒具有较亮的衬度。根据高分辨的 HAADF 像，如图 5-7a 至 5-7c 所示，这些微区与 $M_{23}C_6$ 晶粒具有很好的共格关系，也就是图 5-6 中的衬度差异不是源

自于应变。同时，考虑到图 5-7 所拍摄区域位于薄区边缘，故而厚度变化应该很小，因此图 5-6 中的衬度差异不是源自于厚度差异。基于以上分析，图 5-6 中的成分差异极有可能源自于成分差异，因此我们对图 5-6 中所标记的微区进行了详细的成分分析。

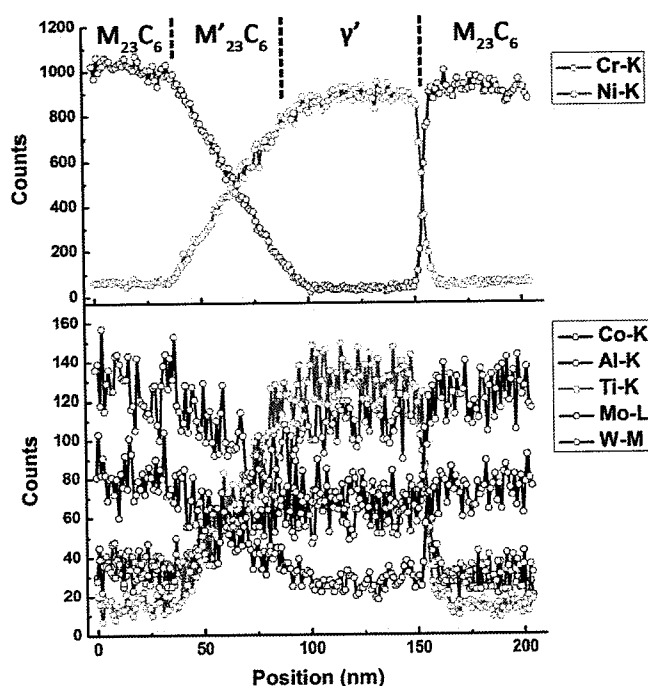


图 5-9 对应于图 5-6 区域中直线的 EDX 的线扫图直观的显示出了区域 E1、E2 与 $M_{23}C_6$ 晶粒之间的成分差异。

Fig. 5-9 EDX line scan result showing the composition fluctuation along the yellow line indicated in Fig. 5-6.

图 5-8a 至 e 所示的元素面扫结果分别对应于图 5-6 中 A、B、C、D、E 微区。根据图 5-8b 至 5-8e 可知，所标记的区域具有相似的成分特征，且与 $M_{23}C_6$ 晶体相比明显的富集元素 Ni、Al、Ti、Co，贫 Cr。基于以上结构与成分分析，可知尽管微区 B、C、D、E1 与基体 $M_{23}C_6$ 晶粒具有相同的结构特征，但是其成分与基体 $M_{23}C_6$ 晶粒有明显的差异，我将 B、C、D、E1 所对应的微区用 $M'_{23}C_6$ 标示。为了更好的显示出基体 $M_{23}C_6$ 晶粒、新析出的 $M'_{23}C_6$ 与 γ' 间的成分差异，我们对在图 5-6 所标示的直线位置进行了 EDX 线扫分析，具体结果如图 5-9 所示。

很明显, 从基体 $M_{23}C_6$ 晶粒到的 γ' 区域 E2, 中间有一个明显的成分过渡区, 即 E1 区的 $M'_{23}C_6$ 。且对于新析出的 $M'_{23}C_6$ 相而言, 其内部的金属成分不是固定的, 而是有一定的变化范围, 总体上讲 $M'_{23}C_6$ 在成分上逐渐的偏离原始的 $M_{23}C_6$, 富集一定的 Ni、Co、Al 元素, 贫 Cr 元素, 与新生成的 γ' 成分上更加接近。

对于以上现象, 合理的解释可能是原始的 $M_{23}C_6$ 相中含有一定量的 Ni 元素, 而在长期的时效过程中, Ni 的存在造成 $M_{23}C_6$ 相的不稳定, 逐渐的在 $M_{23}C_6$ 晶粒内偏聚, 然后形成 $M'_{23}C_6$ 相, 最终过渡到稳定的 γ' 相, 相关理论支持正在深入探索中。

5.4 小结

基于以上实验结果和分析, 本章的主要结论如下:

1. 合金在长期热处理过程中, 析出了大量的 $M_{23}C_6$ 相。这些 $M_{23}C_6$ 相与基体保持明确的取向关系, 一种是立方-立方位向关系, 即 $[100]_C//[100]_M$, $[010]_C//[010]_M$ 和 $[001]_C//[001]_M$, 另一种是孪晶相关位向关系, 即 $[111]_C//[111]_M$, $[1\bar{1}0]_C//[0\bar{1}1]_M$ 和 $[\bar{1}\bar{1}2]_C//[2\bar{1}1]_M$ 。对于这种新确定的孪晶相关的位向关系, 可以通过绕公共轴 $[111]$ 旋转 60° 将两相之间的晶面及晶向联系起来。
2. 尽管立方-立方和孪晶相关的位向关系在我们的样品中很常见, 但通过大量的实验观测, 我们发现立方-立方位向关系出现的概率远大于孪晶相关位向关系, 这可能与 $M_{23}C_6$ 相与基体间的界面能有关。基于原子尺度的 HAADF 高分辨像观察发现, $M_{23}C_6$ 相与基体的界面一般都很平直且在原子尺度往往是由低指数晶面如 $\{100\}_{M/C}$, $\{110\}_{M/C}$ 、 $\{111\}_{M/C}$ 连接起来的。对于立方-立方位向关系, 以上三种低指数晶面都可能作为其连接面, 而对于孪晶相关的位向关系, 只有 $\{111\}_{M/C}$ 这一种低指数晶面连接的可能性。考虑到低指数连接的界面往往具有低能态, 我们推断, 对于立方-立方位向关系, 其总体的界面能较低, 故而这种位向关系出现的概率较大。也就是说, $M_{23}C_6$ 相从基体中析出时易于形成立方-立方位向关系。

3. 在 HAADF 模式下, 我们发现 $M_{23}C_6$ 晶粒内往往具有明显的衬度不均匀性。通过详细的微衍射、原子尺度结构分析及 EDX 的成分分析, 确定出 $M_{23}C_6$ 晶粒内的衬度不均匀性源自于内部的结构与成分不均匀性, 即内部析出纳米尺度的 γ' 相和 $M'_{23}C_6$ 相。相对于 $M_{23}C_6$ 晶粒, 内部析出的 $M'_{23}C_6$ 微区中金属元素发生了调整, 更加富集 Ni 元素。

第六章 全文总结

微量的 B/C 作为有益元素往往被添加到高温合金中，但由于二者在基体中的固溶度很低，B/C 元素往往以间隙相硼/碳化物的形式存在于基体中。高温合金中常见的间隙相有 M_3B_2 、 M_5B_3 、 M_2B 、 $M_{23}C_6$ 等相，本文主要利用各种电子显微学技术对以上四种间隙相微结构特性进行了系统的结构解析，将人们对这些间隙相的认识提升到了纳米或原子尺度。

对于长期时效样品，取得的主要结论如下：

1. 含 B 高温合金长期时效后，析出大量的块状和针状的 M_2B 型硼化物，且其晶粒内部包含高密度层错。对于 M_2B 相而言，具有 C16 和 C_b 两种变体，两种变体或独立存在，或共存于同一晶粒中。
2. C16 和 C_b 结构的层错面分别为 $(110)_{C16}$ 和 $(100)_{C_b}$ ，层错的位移矢量分别为 $[\bar{1}\bar{1}1]_{C16}/4$ 和 $[011]_{C_b}/4$ 。对于 C16 和 C_b 变体而言，存在着 60° 旋转孪晶，旋转轴分别为 $[110]_{C16}$ 、 $[100]_{C_b}$ 。C16 和 C_b 两种结构变体之间存在两种共生模式：正常模式共生，其平行关系可表示为 $[001]_{C16}/[001]_{C_b}$ ， $[1\bar{1}0]_{C16}/[010]_{C_b}$ ， $[220]_{C16}/[100]_{C_b}$ ；孪晶相关模式共生，其平行关系可以描述为 $[002]_{C16}/[011]_{C_b}$ ， $[2\bar{2}0]_{C16}/[01\bar{3}]_{C_b}$ ， $[220]_{C16}/[100]_{C_b}$ 或者 $[1\bar{1}1]_{C16}/[002]_{C_b}$ ， $[1\bar{1}\bar{3}]_{C16}/[020]_{C_b}$ ， $[220]_{C16}/[100]_{C_b}$ 。
3. 层错的有序堆垛产生了新的多型体结构 C_a 。对于 M_2B 型硼化物，建立了多型体堆垛模型，并用其分析了各种变体间的共生。所有变体的点阵矢量可以基于 C_b 结构归一成正交点阵去描述，即 $\mathbf{a} = n \cdot \mathbf{a}_{C_b}/4$ (对于 C16 结构 $n=2$ ；对于 N1 结构， $n=3$ ；对于 C_b 结构， $n=4$ ； n 为某些正整数)， $\mathbf{b} = \mathbf{b}_{C_b}$ ， $\mathbf{c} = \mathbf{c}_{C_b}$ 。对于 M_2B 相内的各种缺陷包括层错、旋转孪晶、共生和衍生出的结构变体而言，其共同点即是构成这些结构特征的最小多面体单元反四棱柱保持不变，这种反四棱柱单元是由位于顶点的 8 个金属原子和位于中心的 B 原子组成。

4. 合金在长期的热处理过程中,除了析出大量的 M_2B 相外,我们还观察到了大量的 $M_{23}C_6$ 相析出。通过系统的电子衍射分析,除了广被报道的立方-立方位向关系外,我们确定了一种新的孪晶相关的取向关系。这种孪晶相关的位向关系在本质上可以通过绕公共轴 $[111]$ 旋转 60° 将两相之间的晶面及晶向联系起来。尽管以上两种位向关系在我们的样品中很常见,但通过大量的实验观测,我们发现立方-立方位向关系出现的概率远大于孪晶相关位向关系,这与 $M_{23}C_6$ 相和基体间的界面能有关。

5. 在长期时效样品中,我们发现 $M_{23}C_6$ 相具有热不稳定性,而这种在 $M_{23}C_6$ 相内部发生的结构与成分的调整最终造成了 $M_{23}C_6$ 相晶粒内明显的衬度不均匀性。

对于过渡液相连接(TLP)样品,取得的主要结论如下:

1. TLP 连接后在连接处附近区域析出大量的 M_3B_2 、 M_5B_3 型硼化物。两种硼化物金属成分都包含大量 W、Cr,微量 Mo 及极少量 Co 元素。其金属组成元素可分为两类,即原子半径大的重元素 W, Mo (用 L 标示),原子半径相对较小的轻元素 Cr, Co (用 S 标示)。同时, M_3B_2 、 M_5B_3 型硼化物中两类金属原子都是有序分布的。对于 M_3B_2 相而言,其有序形式为 L_2SB_2 ; 对于 M_5B_3 相而言,其有序形式为 L_4SB_3 。这种有序本质上是 M_3B_2 、 M_5B_3 相单胞内部的 Wyckoff 位置有序。仅考虑金属原子骨架, M_3B_2 (L_2SB_2)、 M_5B_3 (L_4SB_3) 的结构特征可描述为,在(001)面堆垛上, M_3B_2 相内每两层 Cr、Co 等轻原子之间有一层 W、Mo 等重原子,而 M_5B_3 相内每两层轻原子之间有两层重原子。故而,相对于 M_3B_2 相, M_5B_3 更富含重元素。

2. M_3B_2 、 M_5B_3 、 M_2B 型硼化物三者之间具有紧密的联系。 M_3B_2 相完全由三棱柱层在(001) $_{M_3B_2}$ 方向上堆垛而成,可以简化表示 TTT 或者 $T'T'T'$ 。 M_2B 相完全由反四棱柱层在(001) $_{M_2B}$ 方向上堆垛组成,可以简化表示为 $AA'AA'A$ 。 M_5B_3 相则由三棱柱和反四棱柱在(001) $_{M_5B_3}$ 方向上交叉堆垛组成,可以简化表示为 $AT'A'TAT'$ 。其中 T、 T' 代表三棱柱层,A、 A' 代表反四棱柱层,相对于 T、A、 T' 、 A' 分别绕 $[001]$ 方向旋转了 36.7° 。三者晶格常数之间的紧密联系可以表述为:

$a_{M3B2} \approx a_{M5B3} \approx a_{M2B}$, $c_{M5B3} \approx 2c_{M2B} + c_{M3B2}$ 。此外, 这种硼化物之间的紧密联系也解释了实验上确定的三者之间的共生。

3. 有序的 M_3B_2 (L_2SB_2)、 M_5B_3 (L_4SB_3) 型硼化物在(001)面上的缺陷其本质上对应着不同形式的多面体共生。 L_2SB_2 相在 $[001]_{M3B2}$ 方向上, 可在其三棱柱层中可共生一层反四棱柱。 L_4SB_3 相在 $[001]_{M5B3}$ 方向上, 可共生一层(或多层)反四棱柱(或三棱柱)。在 L_4SB_3 相中由于多面体共生会产生局部的 L_2SB_2 、 L_2B 相。由于多面体之间的紧密衔接, 各种缺陷位置处 B 原子的局部配位多面体单元并没有改变, 因此由于结构改变造成的能量波动是很小的。所以, 以上缺陷包括大尺度共生在能量上也是合理的。